

**TRANS — CYCLOOCTENE —
OLEFINE IM GRENZBEREICH DER STABILITÄT**

Eine Studie über den Einfluß starker Doppelbindungs-
deformationen auf Cycloadditionen

DIETER BOECKH

TRANS-CYCLOOCTENE - OLEFINE IM GRENZBEREICH DER STABILITÄT
Eine Studie über den Einfluß starker Doppelbindungsdeformationen
auf Cycloadditionen

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
Dieter Boeckh
aus Füssen/Lech

1986

1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Szeimies

Tag der mündlichen Prüfung: 17. 5. 1986

Meinen Eltern, meiner Frau
und unseren Kindern

Die vorliegende Arbeit wurde auf Vorschlag und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von August 1982 - Mai 1985 durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer danke ich für sein hilfsbereites Interesse und die stets erwiesene Unterstützung. Seine zahlreichen Anregungen und die kritische Diskussion der Resultate waren für mich sehr lehrreich.

Bei einem großen Teil der Arbeit erfuhr ich wertvolle Unterstützung von Frau G. Brüntrup, die mit großem Einsatz präparative Aufgaben und kinetische Messungen ausführte. Auch einige Monate der Mitarbeit von Frau S. Voß waren sehr von Nutzen. Ihnen beiden sei für die gute Zusammenarbeit herzlich gedankt.

Herr H. Huber und seine Mitarbeiterinnen führten mit Geduld und Sorgfalt eine Vielzahl spektroskopischer Messungen durch. Hierfür und für die stete Hilfsbereitschaft von Herrn Huber bei apparativen Problemen schulde ich großen Dank. Desgleichen Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz, die mit großer Ausdauer und sehr zuverlässig die Elementaranalysen anfertigten sowie Herrn R. Seidl für die Anfertigung der Massenspektren.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Professor H. Nöth und Dr. D. Männig für die Zeit und Mühe, die sie in die Ausführung der Röntgenstrukturanalyse investiert haben.

Im Rahmen ihres Fortgeschrittenen-Praktikums leisteten die Damen und Herren C. Stader, I. Kempf, B. Langhammer, M. Muhler und J. Polz wertvolle Beiträge zu dieser Arbeit, wofür ihnen herzlich gedankt sei.

Dank gilt auch meinen Laborkollegen, die ich als stets hilfsbereit und kameradschaftlich in Erinnerung behalten werde.

INHALTSVERZEICHNIS

	SEITE
1. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
1.1. Struktur und Eigenschaften ringgespannter Olefine	1
1.2. Reaktivität und Spannung cyclischer Olefine	5
1.3. trans,trans-Cyclooctadien - an der Grenze der Stabilität	7
2. <u>Darstellung und Charakterisierung von</u> <u>trans-Cyclooctenen</u>	9
2.1. trans-Cycloocten und cis,trans-1,5-Cyclooctadien	9
2.2. trans,trans-1,5-Cyclooctadien	12
2.2.1. Darstellung und Struktursicherung der Bis-(β - hydroxyphosphinoxid)-Vorstufen	14
2.2.2. Synthese von trans,trans-1,5-Cyclooctadien	25
2.2.3. Zur Frage der Konformation des trans,trans- 1,5-cyclooctadiens	28
3. <u>Diels-Alder-Reaktionen der cis- und trans-</u> <u>Cyclooctene</u>	
3.1. Tetrazine	35
3.2. o-Benzochinone	40
3.3. Cyclopentadiene	46
3.4. Anthracene	52

II

SEITE

4.	<u>Reaktionen der Cyclooctene mit 1,3-Dipolen</u>	
4.1.	Umsetzungen mit Diazoalkanen	54
4.1.1.	Diazomethan	55
4.1.2.	Phenyldiazomethan	63
4.1.3.	Diphenyldiazomethan	65
4.1.4.	Diazofluoren	69
4.1.5.	Acceptor-substituierte Diazoalkane	74
4.1.6.	Zum thermischen und photochemische Verhalten der Diazoalkanaddukte von trans-Cycloolefinen	77
4.2.	Umsetzungen mit Aziden	89
4.2.1.	Arylazide	89
4.2.2.	(R)-2-Azido-propionsäuremethylester	94
4.3.	Umsetungen mit Nitriloxiden	100
4.3.1.	Arylsubstituierte Nitriloxide	100
4.3.2.	(R)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-nitriloxid	106
4.4.	Azomethinoxide (Nitrone)	112
4.4.1.	C-Phenyl-N-Methylnitron	115
4.4.2.	Diphenylnitron	117
4.4.3.	C-4-Nitrobenzoyl-N-phenyl-nitron	119
4.4.4.	3,4-Dihydroisochinolin-N-oxid	120
4.5.	Additionen der Isochinolin-N-arylimine und des Isochinolin-N-oxids sowie Folgereaktionen	122

III

	SEITE
4.6. Diphenylnitrilimin	136
4.7. Reaktionen mit Azomethin-yliden und 2-Azaallyl-anionen	138
4.7.1. Reaktionen mit 1,3-Diphenyl-2-azaallyl-anion	138
4.7.2. N-Methylenmethylamin-N-methylid	141
4.7.3. Reaktionen eines chiralen Azomethin-ylids mit E-Cyclooctenen	143
5. <u>Synthese chiraler 1,3-Dipole</u>	145
5.1. (R)-2-Azidopropionsäure-methylester	145
5.2. (R)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-nitriloxid	145
5.3. (S)-N-(1-Hydroxy-2-propyl)-N-methylenamin-N-methylid	148
6. <u>Reaktionskinetische Messungen</u>	150
6.1. Methodik der Konzentrationsbestimmung	150
6.2. Formalkinetische Behandlung	150
6.3. Resultate	155
6.4. Aktivierungsparameter der Reaktionen mit cis- und trans-Cycloocten	160
7. <u>Zur Interpretation der kinetischen Daten</u>	163
7.1. Bildungsenthalpien und Spannungsenergien cyclischer Olefine	163
7.2. Ringspannung und Reaktivität	169

IV

SEITE

7.3.	Abhängigkeit der $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte vom 4π -Reaktionspartner (Dipol/Dien)	177
7.4.	Reaktivität und Symmetrie der Elektronendichteverteilung im HOMO von Olefinen	180
7.5.	Antiperiplanarer Effekt - eine Alternative zum Fukui-Konzept?	182
7.6.	Ausblick	184

EXPERIMENTELLER TEIL

	<u>Zur Methodik</u>	185
8.	<u>Darstellung der trans-Cycloolefine</u>	187
8.1.	β -Hydroxyphosphinoxid-Vorstufen	187
8.2.	O,O'-substituierte Derivate der Phosphinoxid-Vorstufen	190
8.3.	Synthese der trans-Cyclooctene	194
9.	<u>Umsetzungen mit Dienen</u>	197
9.1.	3,6-Disubstituierte 1,2,4,5-Tetrazine	197
9.2.	o-Benzochinone	199
9.3.	Cyclopentadiene	203
9.4.	Anthracen und Derivate	207

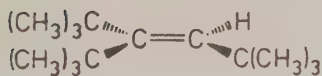
10.	<u>1,3-Dipolare Cycloadditionen</u>	
10.1.	Diazoalkane	209
10.1.1.	Diazomethan	209
10.1.2.	Phenyldiazomethan	211
10.1.3.	Diphenyldiazomethan	214
10.1.4.	Diazofluoren	217
10.1.5.	Acceptor-substituierte Diazoalkane	219
10.1.6.	Photolysen der Diazoalkan-Addukte	221
10.1.7.	Thermolysen der Diazoalkan-Addukte	224
10.2.	Azide	225
10.3.	Nitriloxide	234
10.4.	Nitrone	245
10.5.	Isochinolin-N-phenylimin und -N-oxid	253
10.6.	Diphenylnitrilimin	258
10.7.	Azomethin-ylide und 1,3-Diphenyl-2-azaallyl-anion	259
11.	<u>Darstellung chiraler 1,3-Dipole</u>	263
12.	<u>Kinetische Messungen</u>	
12.1.	Zur Methodik und Auswertung	266
12.2.	Beispiele für kinetische Messungen	269
12.3.	Tabellarische Übersicht der kinetischen Daten	282
	Anhang: Daten zur Röntgenstrukturanalyse	298
	ZUSAMMENFASSUNG	305
	LITERATURVERZEICHNIS	306

1. Einleitung und Problemstellung

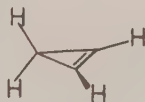
1.1. Struktur und Eigenschaften ringgespannter Olefine

Die olefinische Doppelbindung in nicht deformierten Olefinen zeichnet sich durch ihre Planarität und den 120° -Winkel der Bindungen zueinander aus. Störung dieser "Idealgeometrie" durch Änderung von Winkeln oder durch Störung der Planarität bedarf des Energieaufwandes; solche Olefine sind "gespannt" ¹.

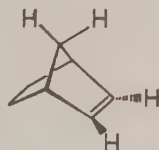
Ursachen der Spannung sind entweder sterisch anspruchsvolle Liganden wie im 1,1,2-Tri-tert-butylethylen ² (1) oder Einbeziehung der Doppelbindung in ein Ringsystem wie in Cyclopropen (2) oder Norbornen (3). In 1 ist die Doppelbindung durch die voluminösen Substituenten abgeschirmt und dadurch vor bimolekularen Reaktionen geschützt; dagegen ist diejenige in cyclischen Olefinen oft besonders exponiert und unterschiedlichsten Reaktionen zugänglich.



1



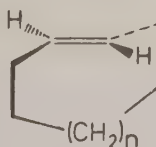
2



3



4



5



6

Bei cis-Doppelbindungen in kleinen Ringen dominiert die Winkeldeformation in der σ -Bindungsebene der Doppelbindung (Abb. 1a). Dagegen kommt in Brückenkopfolefinen ³ wie 4, trans-Cycloolefinen 5 und Betweenanenen ⁴ 6 den "out of plane"-Deformationen die Hauptbedeutung zu. Formal kann man Biegedeformation und Torsion unterscheiden ⁵. Biegedeformationen bewirken eine Auslenkung der Substituenten am gleichen C-Atom auf dieselbe Seite der σ -Bindungsebene der Doppelbindung, während eine Torsion sie auf entgegengesetzte Seiten zwingt (Abb. 1b,c). Biegedeformation führt daher zur Pyramidalisierung eines Zentrums, während Torsion vor allem die $p_{\pi}-p_{\pi}$ - Bindung schwächt, deren Bindungsenergie proportional zum Cosinus des Verdrillungswinkels abnimmt ⁶.

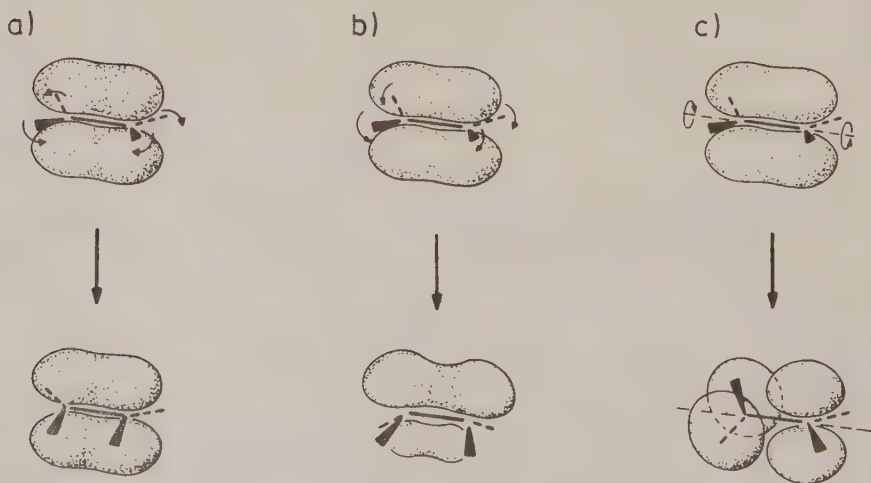


Abb. 1. Deformationen der olefinischen Doppelbindung:

- a) Winkeldeformation b) symmetrische Biegedeformation
c) Torsion

Auch unsymmetrischer Bau kann zur Störung der Planarität der Doppelbindung eines Olefins führen. So weisen z.B. quantenmechanische Rechnungen zum Norbornen und Bicyclopenten darauf hin, daß die Doppelbindungen in diesen, bezüglich der Doppelbindungsebene unsymmetrischen Olefinen nicht völlig planar sind, sondern eine, wenngleich schwache, Pyramidalisierung zeigen (Abb. 2) ^{7,8}.

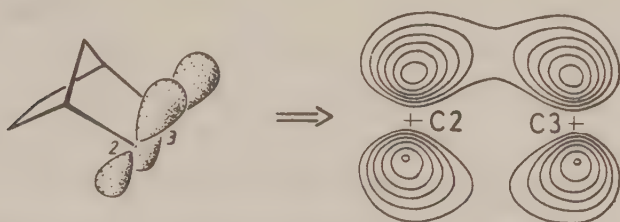
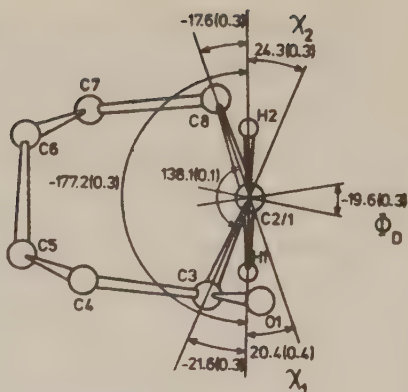


Abb. 2. Nichtäquivalente Orbitalextension und Elektronendichteverteilung im Norbornen

Im trans-Cycloocten (7), dem kleinsten, in Substanz handhabbaren trans-Cycloolefin, ist beides – Torsion wie Pyramidalisierung – stark ausgeprägt, wie die Röntgenbeugungsanalyse ⁹ an einem 3-substituierten Derivat (Abb. 3) zeigte. Dabei wurde die Kronen-Konformation mit C_2 -Symmetrie als die im Kristall bevorzugte Anordnung gefunden, wobei die Doppelbindung trotz ihrer ausgeprägten Nicht-Planarität mit 133.0 pm normale Länge aufweist (Ethylen: 134 pm ¹⁰).

Olefine mit gespannter Doppelbindung gehen vielfach Reaktionen ein, die mit ungespannten Olefinen nur langsam oder überhaupt nicht stattfinden. Wenig gespannte Olefine, wie z.B. cis-Cycloocten (9) und cis,cis-1,5-Cyclooctadien (10), reagieren mit

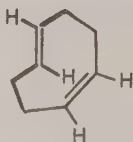
Abb. 3. Kristallstrukturanalyse⁹ eines Derivats von 7; die Abweichung des Diederwinkels von 180° beträgt 42°



einer Vielzahl von Dienen und 1,3-Dipolen nur sehr langsam oder gar nicht, während trans-Cycloocten (7) und cis,trans-1,5-Cyclooctadien (8) eine enorme Reaktivität an den Tag legen. Studien von LEITICH¹¹ sowie HUISGEN und PALACIOS¹² belegten die Fähigkeit der trans-Cyclooctene zur thermischen Addition an stark desaktivierte 1,3-Dipole, wie aromatische Nitro- und Azoxyverbindungen. Auch wenig aktive Diensysteme wie Azodicarbonsäure-dimethylester und Thiobenzophenon reagieren nach PALACIOS¹³ glatt in Diels-Alder-Reaktionen mit trans-Cycloocten.



7



8



9



10

1.2. Reaktivität und Spannung cyclischer Olefine

Die Geschwindigkeit der Cycloadditionen ungespannter Ethylenderivate zeigt nach SUSTMANN¹⁴ eine gute Korrelation mit der ersten Ionisierungsenergie. Man erhält je nach Lage der Grenzorbitale bei Auftragung der k_2 -Werte gegen das Ionisationspotential U-Kurven oder Teilstücke davon. Abb. 4, linker Teil, demonstriert dies am Beispiel des Phenylazids. Donor- und Acceptor-substituierte Alkene zeigen gesteigerte Reaktivität, während nicht-gespannte Kohlenwasserstoffe die geringsten Reaktionsraten zeigen. Die erhöhte Reaktionsbereitschaft ringgespannter Olefine wie Norbornen, Cyclopropen und trans-Cycloocten bei Cycloadditionsreaktionen steht dagegen erwartungsgemäß nicht mit der ersten Ionisierungsenergie der Olefine in einfa-

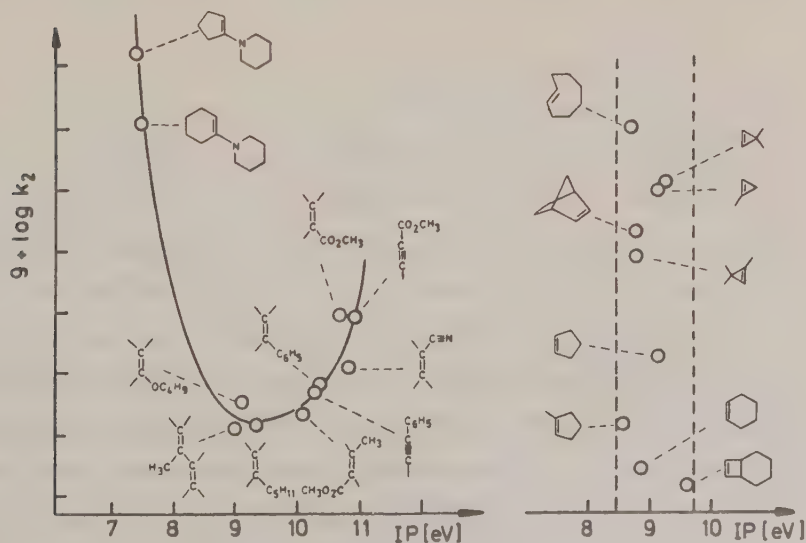


Abb. 4. Korrelation der Phenylazid-Additionskonstanten gegen die Ionisierungsenergie verschiedener Dipolarophile¹⁴

cher Beziehung. Obwohl die Unterschiede der Ionisierungsenergien bei den Cycloalkenen der Abb. 4, rechter Teil, nur 0.8 eV betragen, treten hier Reaktivitätsunterschiede von 10^6 auf.

Speziell Norbornen mit seiner gesteigerten Reaktivität und exo-Selektivität lud wiederholt zu theoretischer Betrachtung ein. Die ursprüngliche Annahme, der Übergangszustand der Reaktion würde lediglich von einer partiellen Lösung der Ringspannung profitieren¹⁵, erschien bald zweifelhaft. Experimentelle und theoretische Befunde^{16,17} legten nahe, daß konzentrierte Cycloadditionen frühe Übergangszustände besitzen; damit wird die Doppelbindung im Aktivierungsprozeß nur zu einem bescheidenen Prozentsatz gelöst. Eine kleine Minderung der Ringspannung kann aber nicht Reaktionsbeschleunigungen bewirken, die $\Delta\Delta G^\ddagger \approx 6 \text{ kcal mol}^{-1}$, verglichen mit Cyclohexen, entsprechen.

In den letzten Jahren wurde eine Reihe von Konzepten für dieses Problem vorgetragen. FUKUI⁸ schlug eine nichtäquivalente Ausdehnung der π -Orbitale des Norbornens vor, die die exo-Orbitalappen größer macht als diejenigen in endo-Stellung. Dieser Effekt sollte aber in symmetrisch gebauten Olefinen wegfallen. HUISGEN^{18,19} verglich daher die Reaktivität von Norbornen mit derjenigen ähnlich gespannter, bicyclischer Olefine, wobei er die gemessenen $\Delta G^\ddagger$ -Werte mit der berechneten, im Zuge der Reaktion auftretenden Spannungsminderung korrelierte. Dabei zeigte das Norbornen eine 5 - 200 fach höhere Reaktivität, als dies aufgrund der Spannungsminderung zu erwarten gewesen wäre.

Hier schienen nun Studien an weiteren Modellsystemen angezeigt. Sie sollten eine breitere Basis für eine Diskussion der Beziehungen zwischen Reaktivität und Spannungsenergie liefern. Neben

weiteren bicyclischen Olefinen erschienen besonders die trans-Cycloolefine 7 und 8 als Modelle geeignet. Ein Vergleich mit den cis-Isomeren 9 und 10 sollte eine Aussage über den Faktor Ringspannung als Triebkraft der Reaktivität ermöglichen.

1.3. trans,trans-Cyclooctadien - an der Grenze der Stabilität

Führt man in 5,6-Position des trans-Cyclooctens eine weitere trans-Doppelbindung ein, gelangt man zu einem in vielfacher Hinsicht bemerkenswerten Molekül. Die beiden Strukturen 11 und 12 sollten formal durch Rotation ineinander übergehen, also Konformere sein. Das Auftreten stabiler Enantiomere des trans-Cyclooctens ²⁰ läßt keine Umwandlung von 11 in 12 und umgekehrt erwarten. Die hohe Symmetrie von 11 (D_2) und 12 (C_{2h}) sowie die außergewöhnlichen Strukturmerkmale dieser hochgespannten Olefine boten einen Anreiz für neue Syntheseanstrengungen.

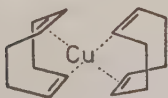


Der erste Zugang zu trans,trans-1,5-Cyclooctadien wurde von COPE et al. ^{21,22} 1967 in der Bestrahlung des an Cu(I) koordinierten cis,cis-Isomeren (13) gefunden. Er erhielt dabei nach Zersetzung des Komplexes ein Olefingemisch, das 1.5 % 11 bzw. 12 neben 13 % 8 und 10 % 10 enthält. In der von festen Bestandteilen abgetrennten Lösung lagen weitere 52 % 10 sowie 19 % des Tricyclooctans 15 vor. Nach gaschromatographischer Trennung erhielt COPE geringe Mengen einer rasch polymerisie-

renden Substanz, die sich nur in verdünnter Lösung einige Stunden halten ließ. Durch Ozonolyse zu Bernsteinsäure bewies er die 1,5-Stellung der Doppelbindungen, deren Konfiguration er aus dem Vergleich der spektroskopischen Eigenschaften mit denen der bekannten Cyclooctadiene folgerte.

Das IR-Spektrum ließ im Gegensatz zu den Isomeren 8 und 10 kein Anzeichen einer cis-Doppelbindung erkennen. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtete COPE eine deutliche Abschirmung der olefinischen H um über 0.8 ppm gegenüber 8. Das UV-Spektrum des neuen Olefins schließlich zeigte ein ungewöhnliches Absorptionsmaximum bei 248 nm, welches auf eine Wechselwirkung der π -Orbitale beider trans-Doppelbindungen zurückgeführt wurde.

Dasselbe Olefin stellte COPE auch durch Tieftemperatur-Hofmann-Eliminierung in 2.4 % Ausbeute aus 14 dar, wobei es aber im 2:1-Gemisch mit 8 auftrat. Die Frage, ob das Olefin in der meso-Form 12 oder in der racem-Form 11 vorliegt, ließ sich damals nicht klären, wenngleich die Überführung in 15 durch Bestrahlung als Hinweis auf die racem-Struktur gesehen werden mag.



13



14



15

Eine bessere Synthese dieses Olefins erschien ebenso wünschenswert wie die Klärung der Frage nach der Konformation. Im Licht der Studien über die übrigen Cyclooctene, insbesondere des cis, trans- 8 und cis,cis-Isomeren 10, interessierten Unterschiede

und Gemeinsamkeiten im Reaktionsverhalten.

Im folgenden seien wegen der häufigen Verwendung für die Cyclooctene folgende Abkürzungen eingeführt:

E-CON = trans-Cycloocten; Z-CON = cis-Cycloocten; E,Z-COD = cis,trans-1,5-Cyclooctadien; Z,Z-COD = cis,cis-1,5-Cyclooctadien; E,E-COD = trans,trans-1,5-Cyclooctadien.

2. Darstellung und Charakterisierung von trans-Cyclooctenen

2.1. trans-Cycloocten und cis,trans-1,5-Cyclooctadien

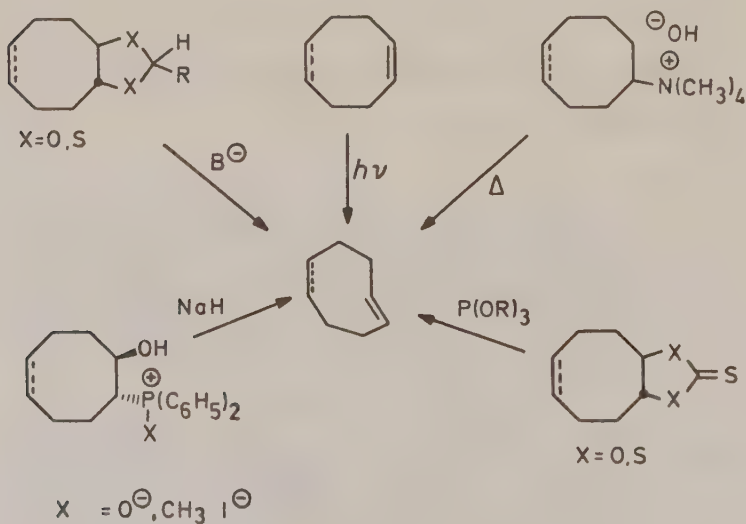
Bereits 1905 berichteten WILLSTÄTTER und VERAGUTH ²³ über ein labiles Cyclooctadien, das sie beim Abbau des Alkaloids Pseudopelletierin erhalten hatten und dessen Eigenschaften sie folgendermaßen beschrieben:

Das Cyclooctadien ist durch einen höchst penetranten Geruch ausgezeichnet, der an Cyclopentadien erinnert, aber unangenehmer und in grösster Verdünnung noch auffällig ist. Die Dämpfe rufen leicht Kopfschmerzen und Uebelkeit hervor. Der Kohlenwasserstoff entfärbt Kaliumpermanganat momentan in grosser Menge, reducirt aber nicht Silberlösung. In alkoholischer Lösung giebt er mit concentrirter Schwefelsäure orangegelbe Färbung. Reine und rauchende Salpetersäure wirken heftig ein und lösen ihn klar auf.

Das Cyclooctadien neigt ausserordentlich zur Polymerisation. Schon nach kurzem Stehen stellt die Flüssigkeit eine Lösung des bimolekularen Productes dar; bei starkem Abkühlen krystallisirt dieses aus, um bei Zimmertemperatur sich wieder zu lösen. In zwei bis drei Tagen verwandelt sich der Kohlenwasserstoff bei Zimmertemperatur in eine harte Masse, die zum grössten Theil aus krystallisiertem Dicyclooctadien besteht; bei der raschen Polymerisation in der Wärme hingegen entsteht fast zur Hälfte (1.8 g aus 4 g) höher molekulares Polymerisationsproduct.

Zweifellos hatten die Autoren damals bereits cis,trans-1,5-Cyclooctadien, etwas später auch trans-Cycloocten ²⁴, in Händen, wenngleich nicht stereochemisch rein. Erst 40 Jahre später

wurden von COPE ²⁵ und ZIEGLER ²⁶ die Untersuchungen über diese Olefine fortgesetzt, wobei sich zeigte, daß die durch Hofmann-Eliminierung gewonnenen Olefine hohe Anteile an cis- bzw. cis,cis-Isomeren enthielten. In der Folge wurden Verfahren entwickelt, welche die Inversion einer Doppelbindung der Z-Isomeren zum E-Olefin erlauben. Der Weg zu den "ungespannten" achtgliedrigen Ringen war durch die katalytische Dimerisierung von Butadien ²⁷ geebnet. Die wichtigsten Verfahren sind in Schema 1 zusammengefasst, wobei für einige ausgezeichnete Stereoselektivität erzielt wurde.

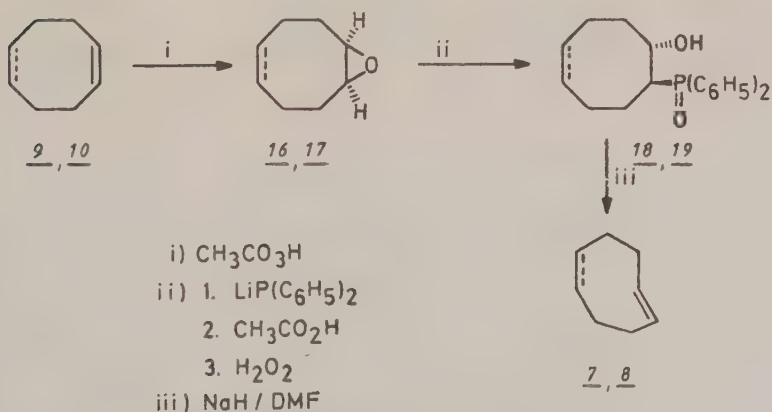


Schema 1. Synthesewege zum trans-Cycloocten ²⁸⁻³²

Für diese Arbeit wurden 7 und 8 nach einem Verfahren von G.H. WHITHAM³³ dargestellt, wobei man, ausgehend von Z-CON bzw. Z,Z-COD mit Peressigsäure zum cis-Oxiran 16 bzw. 17 oxidierte, mit

Lithiumdiphenylphosphid ^{34,35} und anschließend Eisessig behandelte und danach mit H_2O_2 in die trans- β -Hydroxyphosphin-oxide 18 bzw. 19 überführte. Umsetzung von 18 bzw. 19 mit Natriumhydrid in DMF bei 20°C ergab in guten Ausbeuten die trans-Cyclooctene: 70 % für 7 und 65 % für 8.

In auf diese Weise dargestelltem 8 ließ sich bei GC-Analyse kein Z,Z-COD nachweisen (Bestimmungsgrenze 0.5 %). Während 7 bei -25°C unbegrenzt lagerfähig ist, läßt sich 8 nur einige Tage bei dieser Temperatur aufbewahren. Man beobachtet dann bereits die Bildung der kristallinen Dimeren mit den Hauptkomponenten 20-22, deren Zusammensetzung von LEITICH analysiert wurde ³⁶. In verdünnten Lösungen ist 8 haltbarer, so daß Reaktionen bei 0°C über mehrere Tage hinweg durchführbar sind.



20



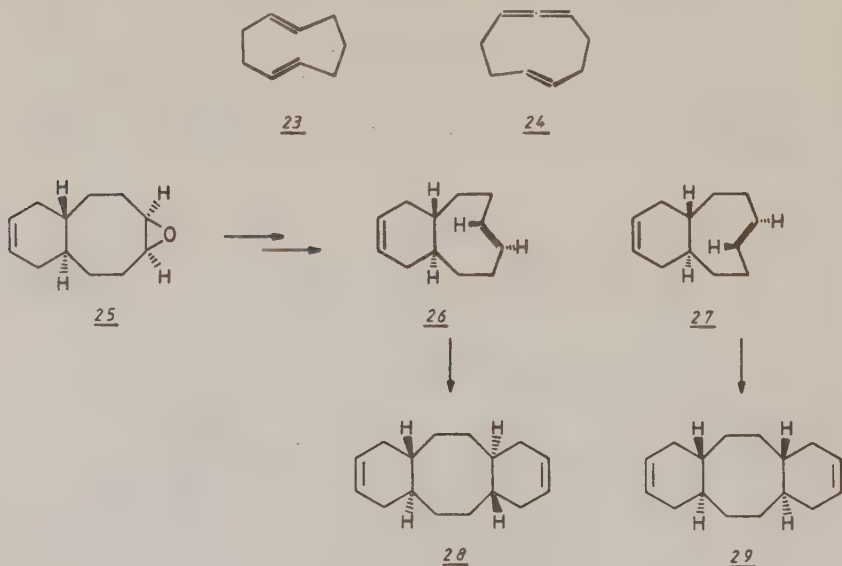
21



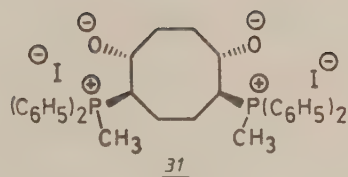
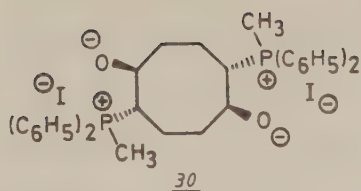
22

2.2.~ trans,trans-1,5-Cyclooctadien (E,E-COD)

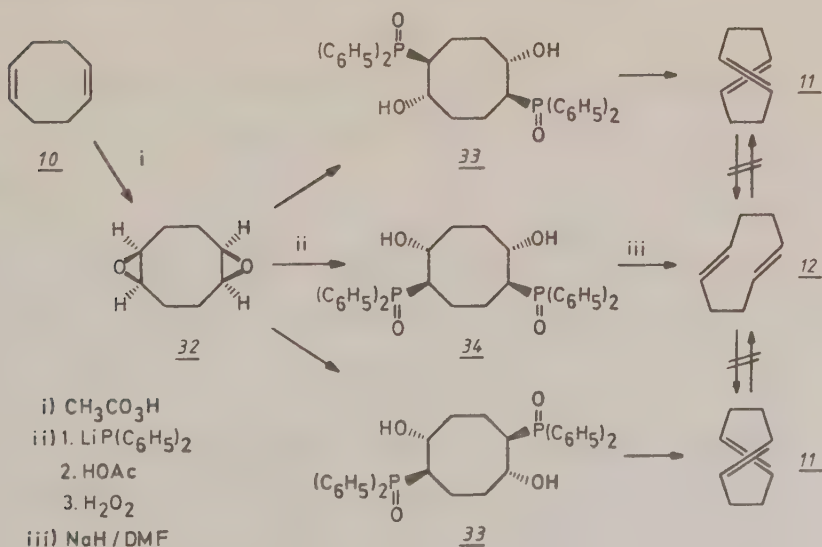
Die guten Ausbeuten und die hohe Stereoselektivität der Olefin-Inversion nach WHITHAM ließen die Hoffnung zu, auch das noch stärker gespannte E,E-COD-(1,5) 11 bzw. 12 über diesen Weg zu erhalten, zumal WHITHAM^{37,38} kürzlich über trans,trans-1,5-Cyclononadien (23) und trans-Cyclonona-1,2,6-trien (24), beide instabil, berichtete. Von Versuchen, 11 bzw. 12 nach der gleichen Methode darzustellen, schreibt WHITHAM nichts, obwohl der Zugang hier direkter ist als in den von ihm untersuchten Fällen.



Andererseits stellte er durch nachträgliche Inversion von Doppelbindungen formale Derivate von 11 bzw. 12, nämlich die Butadien-Addukte 26 und 27 her³⁹. Der Strukturbeweis gelang ihm elegant durch Darstellung des Epoxids 25 in optisch reiner Form, Umsetzung zu den Konformeren 26 und 27 und erneute Addi-



tion von Butadien zu 28 bzw. 29. Die Drehwerte dieser formalen Bis-Butadien-Addukte an (S)-11 bzw. 12 wurden zu $-0,7^\circ$ bzw. $+236^\circ$ gefunden und bewiesen so die meso-Struktur von 28 bzw. die Chiralität von 29. VEDEJS⁴⁰ versuchte die Synthese des E,E-COD auf dem Weg über 30 bzw. 31 in einer Eintopf-Reaktion, erhielt aber kein Olefin.



Schema 2. Synthesekonzept für E,E-COD nach der Methode von WHITHAM³³

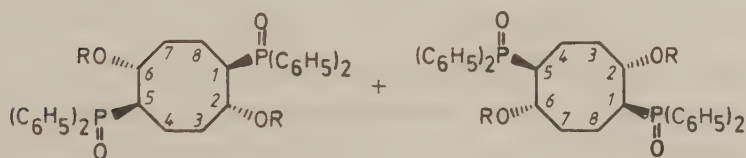
Der von mir vorgesehene Weg zu 11/12 ist demjenigen von WITHAM für 7/8 analog (Schema 2). Die Epoxidation von 10 mit Peressigsäure zum cis-Bis-oxiran 32, bereits von COPE et al.⁴¹ beschrieben, verläuft stereoselektiv. S_N2-Angriff des Phosphids sollte daher nach Oxidation nur zwei Bis-β-hydroxy-phosphinoxide 33 und 34 ergeben, wobei 33 eine C₂-Achse zukommt, also ein Racemat der all-(R)- und der all-(S)-Konfiguration ist; die Spiegelebene kennzeichnet 34 als meso-Form. Gelingt aus diesen Vorstufen die Bildung des E,E-Olefins, so erwartet man bei stereochemisch einheitlichem Verlauf aus rac-33 nur rac-11, aus meso-34 dagegen nur 12.

2.2.1. Darstellung und Struktursicherung der Bis-(β-hydroxy-phosphinoxid)-Vorstufen

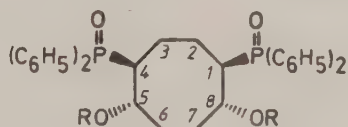
Die Umsetzung von 32 ergab nach den Schritten i und ii (Schema 2) eine farblose viskose Masse, die beim Trocknen im Vakuum einen "festen Schäum" bildete, der nicht kristallisierte. Durch Einrühren in Pentan ließ sich ein feines Pulver erzeugen, in dem ein Gemisch von 33 und 34 vorlag. Das Verhältnis der Isomeren wurde im rohen Reaktionsgemisch zu 82:18 und in der pulvrigen Fällung zu 77:23 gefunden, wobei 33 Hauptkomponente war. Die Bestimmung des Verhältnisses erfolgte durch Integration der ³¹P-NMR-Signale bei δ 43.3 (33) und 42.9 (34), wobei in der Fällungsfraction keine weiteren phosphorhaltigen Verunreinigungen zu erkennen waren.

Eine vollständige Trennung der Isomeren durch Kristallisation gelang nicht, wenngleich sich reine Fraktionen gewinnen ließen. Aus siedendem Aceton kristallisierten 10-32 % mit hohem Anteil an 34, das nach mehrmaligem Umlösen bei 241-242°C schmolz. Aus

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten (^1H -rauschentkoppelt) von 33, 34 und Derivaten in CDCl_3 bei 20.15 MHz; die Multiplizitäten beziehen sich auf ^{13}C - ^{31}P -Kopplungen (in Hz)



	C-1,5	C-2,6	C-3,7	C-4,8
R = H	42.8 d	69.5	31.6	20.8
<u>33</u>	$^1J=67.7$	verbr. s	mc	verbr. s
R = COCH_3	40.8 d	71.5 s	30.1 dd	20.2 s
<u>35</u>	$J=69.0$	verbr.	$J=9.8/8.5$	$J=3.0$
R = Menthoxy-	40.8 und	72.2 und	30.1	19.8
acetyl	40.6, 2d	72.4, 2s	mc	verbr. s
<u>37/38</u>	$J=68.4$			



	C-1,4	C-5,8	C-6,7	C-2,3
R = H	40.3 d	70.8 d	30.5 d	23.3 d
<u>34</u>	$J=68.4$	$J=3.0$	$J=11.6$	$J=14.0$
R = Menthoxy-	39.7 d	72.4	27.8 d	23.1 d
acetyl	$J=69.6$	verbr. s	$J=9.1$	$J=8.5$

der Mutterlauge kam eine Fraktion, die 33 im Überschuß enthielt und nach häufigem Umkristallisieren bei 220-222°C schmolz. Die Strukturzuweisung gründete sich zunächst nur auf die ^{13}C -NMR-Spektren von 33 und 34, sowie geeigneter Derivate. Tab. 1 zeigt die ^{13}C -NMR-Daten mit den Linienabständen der durch Phosphor-Kohlenstoff-Kopplung aufgespaltenen Signale. Eine Interpretation dieser Linienabstände als Kopplungskonstanten ist nur als Näherung statthaft, da alle ^{13}C -Signale des 8-gliedrigen Ringes im ^1H -rauschentkoppelten Spektrum korrekt als X-Teil eines ABX-Spektrums zu behandeln sind.

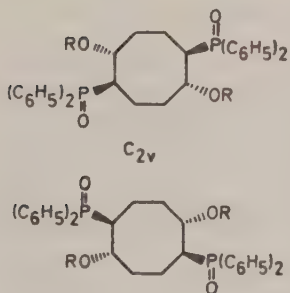
Die Zuordnung der ^{13}C -Signale (Tab. 1) erfolgte durch Vergleich mit strukturell ähnlichen β -Hydroxyphosphinoxiden ³⁸ sowie über die Signal-Multiplizitäten im Off-Resonance-Spektrum. Sowohl die C_2 -Symmetrie von 33, 35, 37 und 38 als auch die C_s -Symmetrie von 34 lassen für die 8 C-Atome des Cyclooctanringes 4 Signale erwarten. Von diesen findet man bei 33, 34 und 35 im Off-resonance-Spektrum zwei zu Dubletts und zwei zu Tripletts aufgespalten, wenn man die Phosphor-Kopplungen zunächst unberücksichtigt läßt. Die Dubletts sollten, bedingt durch den induktiven Effekt der Substituenten, relativ zu den Methylengruppen nach tiefem Feld verschoben sein, wobei der Einfluß der Hydroxyfunktion stärker ist als derjenige der Phosphinoxidgruppe. Am Beispiel 33 lassen sich so folgende Zuordnungen treffen: Bei δ 69.5 und 42.8 liegen Signale, die im Off-resonance-Spektrum zum Dublett aufspalten. Während das erste (C-2,6) im rauschentkoppelten Spektrum nur eine leichte Linienverbreiterung zeigt, ist letzteres (C-1,5) dort bereits zum Dublett aufgespalten, wodurch die direkte Bindung zum P erkennbar wird.

Die deutlich höhere Elektronegativität des O (im Vergleich mit P) bewirkt eine stärkere Entschirmung von C-3,7 (31.6), verglichen mit C-4,8 (20.8). Die Verschiebungen der entsprechenden Signale in 34 sind nur wenig von denen in 33 verschieden.

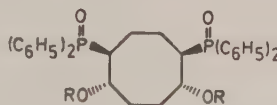
Deutliche Unterschiede treten aufgrund der ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen im ^1H -rauschentkoppelten Spektrum auf. Die $^4\text{J}(\text{C},\text{P})$ -Kopplung beträgt in gesättigten Alkylketten typisch ca. 3.0 Hz. Die $^3\text{J}(\text{C},\text{P})$ hängt vom Diederwinkel ab und folgt für Verbindungen mit Phosphor(V) in erster Näherung der empirischen Beziehung

$$^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 8.6 \cos 2\alpha - 4.7 \cos \alpha + 7.7 ,$$

die für Diederwinkel α von $0^\circ, 90^\circ$ und 180° Werte von 11.7, -0.9 und 21.1 Hz ergibt ⁴². Die Kopplung $^2\text{J}(\text{C},\text{P})$ von fünfwertigem Phosphor mit gesättigten Alkylresten ist klein und negativ; beobachtete Werte liegen zwischen 2.9 und 5.3 Hz ⁴³ und sind in substituierten Cycloalkanen besonders klein.



	R	
<u>33</u>	H	<u>34</u>
<u>35</u>	$\text{CO}-\text{CH}_3$	<u>36</u>
<u>37 / 38</u>	Menthoxycetyl	<u>39</u>



Im Spektrum von 33 (Tab. 1) sind nur zwei der aliphatischen C-Signale durch $^{13}\text{C},\text{P}$ -Kopplung aufgespalten; das des P-tragenden C bei δ 42.8 zeigt die größte Kopplungskonstante $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 67.7$ Hz. Das Signal der C-3,7 besitzt dagegen eine triplett-ähnliche

Struktur mit Linienaufspaltungen von je ca. 12 Hz, die durch die unterschiedlichen Kopplungen mit den beiden P-Funktionen zustande kommt. Die günstige Kronenform mit den Substituenten in äquatorialer Position zeigt Diederwinkel zwischen P,C-1 und C-2,C-3 bzw. P,C-5 und C-4,C-3 von ca. 150 - 160°. Das entspricht im Rahmen obiger $^3J(C,P)$ -Regel ≈ 17.5 Hz. Ein ABX-Spinsystem mit zwei Kopplungskonstanten dieser Größenordnung und $J_{AB} \approx 0$ vermag die Struktur des Signales bei 31.6 gut zu erklären.

Die kleineren geminalen Kopplungen zu C-2,6 und C-4,8 werden offenbar ebensowenig aufgelöst wie diejenigen über 4 Bindungen - die Signale erscheinen als verbreiterte Singulettts. Ganz analoge Signalaufspaltungen wie bei 33 beobachtet man auch in den Spektren der Derivate 35 und 37/38 (Abb. 5, Tab. 1).

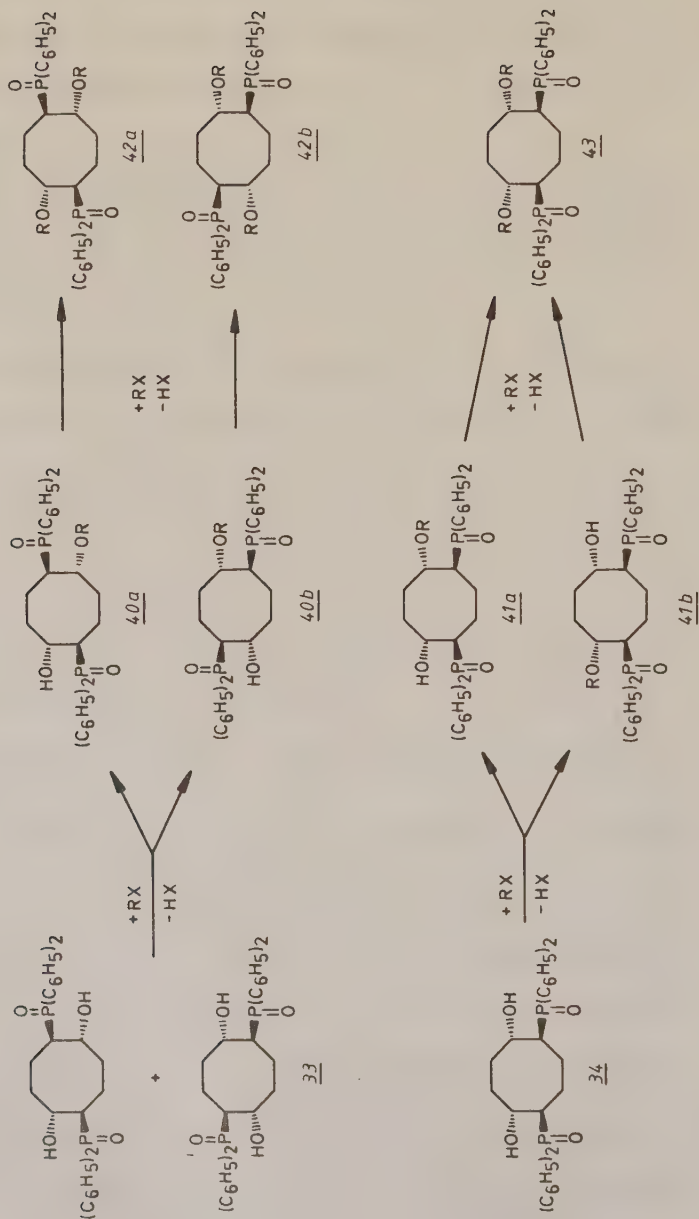
Das Spektrum des zweiten Isomeren 34 (Tab. 1) zeigt eine Dublett-Aufspaltung aller aliphatischen Signale im ^1H -rauschentkoppelten Spektrum. Die große Kopplung von 68.4 Hz für das Signal bei δ 40.3 entspricht dabei $^1J(C,P)$. Anders als bei 33 tritt hier kein Signal mit erkennbarer Mehrfachkopplung auf, sondern beide Methylen-C-Atome spalten zu Dublettts mit Linienabständen von 11.6 (C-6,7) bzw. 14.0 Hz (C-2,3) auf. Dieses Verhalten steht in Einklang mit Struktur 34, in der die homotopen C-2,3 je eine Kopplung über 2 und eine über 3 Bindungen hinweg zu den P-Atomen eingehen, wobei aber wieder nur die $^3J(C,P)$ groß genug ist, um sich im Spektrum bemerkbar zu machen. Entsprechend gehen C-6,7 je eine Kopplung über drei und eine über vier Bindungen ein, von denen wieder nur $^3J(C,P)$ aufgelöst wird. Die Unterscheidung von 33 und 34 ist am besten

anhand der Signale der einander entsprechenden C-3,7 (33) und C-6,7 (34) möglich; man beobachtet aufgrund der oben beschriebenen Kopplungsverhältnisse im ersten Fall immer Mehrfachkopplung, im zweiten Fall immer nur einfache Dublett-Aufspaltung.

Die O,0'-Diacetyl-Derivate 35 und 36 geben nur wenig zusätzliche Information; sie sind in ihren spektroskopischen Eigenschaften den Diolen ähnlich. Erstaunlich stark ist im ^1H -NMR-Spektrum dieser Verbindungen der Tieffeld-Shift der 2,6-H bzw. 5,8-H bei δ 5.25 bzw. 5.37. In 33 und 34 zeigen die entsprechenden Protonen Verschiebungen von δ 3.95 bzw. 4.15, wie sie für das α -H sekundärer Alkohole normal sind. Diese Methin-H werden bei Acylierung am O in den Bereich der aromatischen Anisotropie der Phenylgruppen am Phosphor gedrängt.

Es sei nicht verschwiegen, daß die NMR-Spektren keine überzeugende Zuordnung von 33 und 34 gestatten, wenngleich die geschilderten ^{13}C ,P-Kopplungen wertvolle Anhaltspunkte bieten. Eine eindeutige Unterscheidung von 33 und 34 sollte über die Darstellung chiral substituierter Derivate möglich sein.

Einfache O-Substitution von rac-33 und meso-34 mit einem chiralen Rest R^* führt jeweils zu zwei Diastereomeren 40a/b bzw. 41a/b. Auf dieser Stufe ist eine Unterscheidung der Strukturen über die Isomerenzahl nicht möglich. Bei Substitution an beiden Hydroxyfunktionen erhält man aus 34 nur ein disubstituiertes Produkt 43. Aus den Enantiomeren von 33 entstehen die Diastereomeren 42a und 42b, also zwei Produkte. Während 43 kein Symmetrieelement besitzt, bleibt in 42a/b die C_2 -Symmetrie erhalten. Zahl und Symmetrie der chiral substituierten 2:1-Derivate sollten daher eine Unterscheidung von 33 und 34 erlau-



ben.

Die Derivatisierung von 34 mit (-)-Menthoxycetylchlorid⁴⁴ ergab 65 % 39 mit Schmp. 220-221°C. Die analoge Umsetzung von 33 führte dagegen zu 51 % eines 1:1-Diastereomerengemisches 37/38 mit Schmp. 226-227°C, das durch Kristallisation nicht zu trennen war.

Die NMR-Spektren der isolierten Kristallfraktionen erlaubten keine unmittelbare Strukturzuweisung, da sich die Signale der im 1:1-Gemisch vorliegenden C₂-symmetrischen 37 und 38 überlagern und dadurch Spektren ergeben, die nicht eindeutig von demjenigen von 39, dem keine Symmetrie zukommt, zu unterscheiden sind. Das ¹H-NMR-Spektrum von 39 (Abb. 7) zeigt zwei übereinanderliegende AB-Spektren für die 3'-H₂ und 3''-H₂, die bei δ 3.37 und 3.40 zentriert sind. Das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 8) quittiert den Verlust der Symmetrie mit der Verdopplung der 3',3''-, 5',5''- und 10',10''-Signale. Die C-Atome des 8-gliedrigen Ringes sollten alle verschieden sein, jedoch werden die Unterschiede in korrespondierenden Paaren nicht aufgelöst.

Im ¹H-NMR-Spektrum von 37/38 geben die 3',3''-H₂ jedes Isomeren Anlaß zu je einem AB-Spektrum, zentriert bei δ 3.40 und 3.44, die sich gegenseitig überschneiden (Abb. 5). Im ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 6) macht sich das Diastereomeren-Gemisch durch eine stärkere Signaltrennung als in 39 bemerkbar; die δ(C-1,5) sind mit 40.6 und 40.8 deutlich verschieden.

Säulenchromatographie an Kieselgel unter Normaldruck erbrachte keine Trennung von 37 und 38. Erst das HPL-Chromatogramm des analytisch und spektroskopisch reinen Materials auf "reversed-phase"-Adsorbens bewies das Vorliegen von 37 und 38 als Diaste-

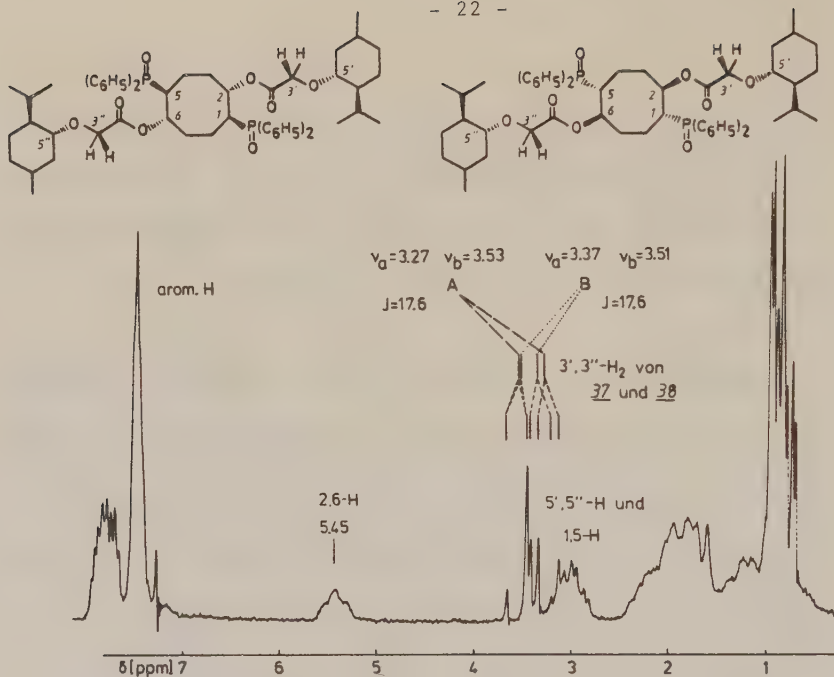


Abb. 5. ^1H -NMR-Spektrum von 37/38 in CDCl_3 bei 80 MHz

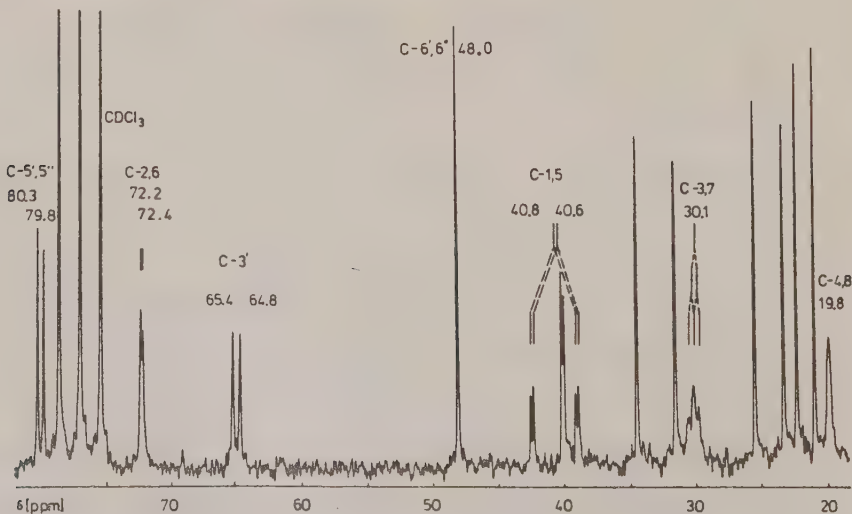


Abb. 6. ^{13}C -NMR-Spektrum von 37/38 in CDCl_3 bei 20.151 MHz
 ^1H -rauschentkoppelt

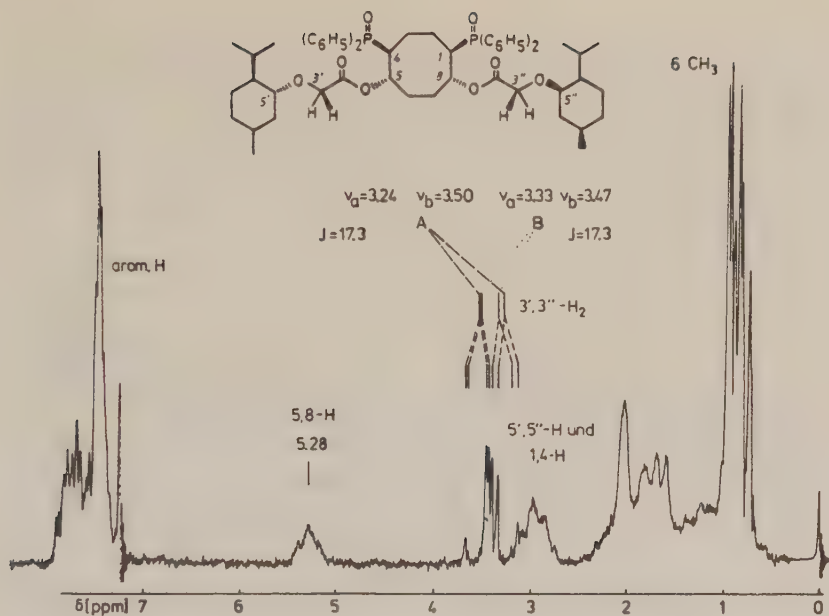


Abb. 7. ^1H -NMR-Spektrum von **39** in $CDCl_3$ bei 80 MHz

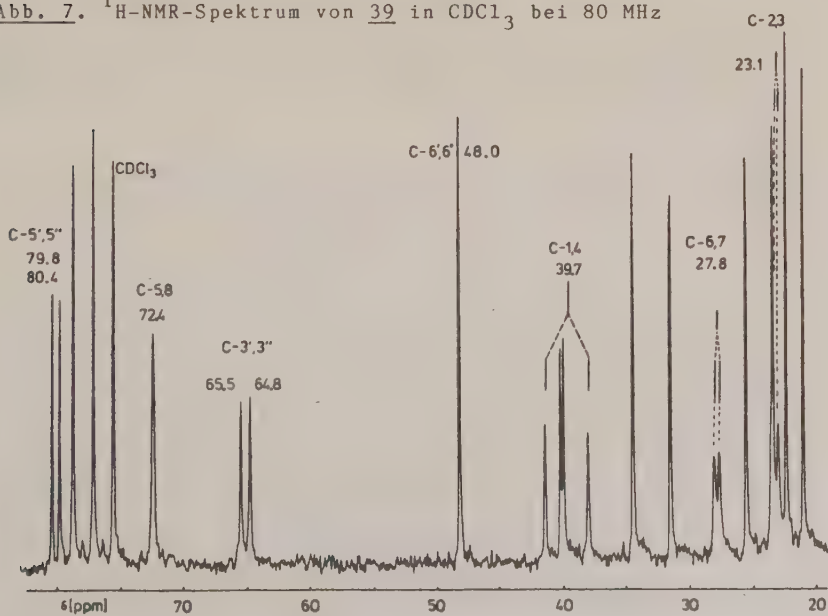


Abb. 8. ^{13}C -NMR-Spektrum von **39** in $CDCl_3$ bei 20.151 MHz

^1H -rauschentkoppelt

reomere. Während 39 im Elutionsprofil (Abb. 9) unter keinen Bedingungen aufspaltete, gab 37/38 reproduzierbar 2 intensitätsgleiche Signale, einer Auftrennung in die Diastereomeren entsprechend.

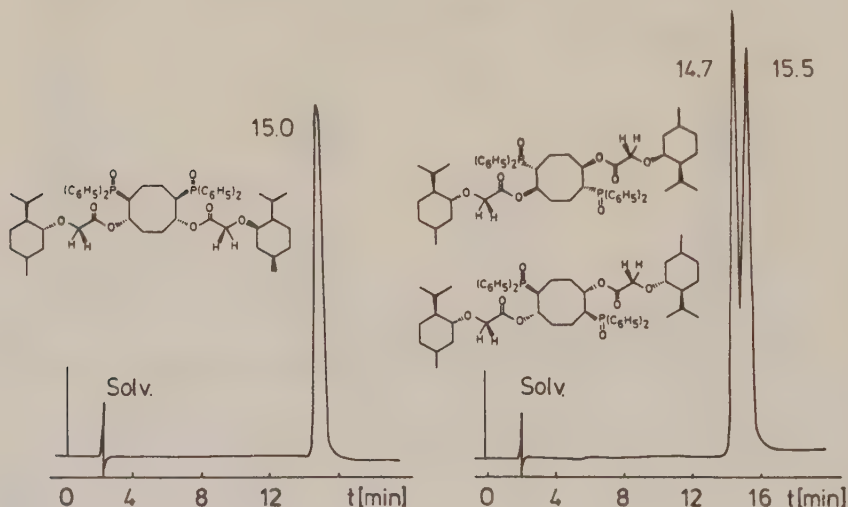


Abb. 9. HPL-Chromatogramme von 39 und 37/38 auf einer 25 cm RP-18-Kieselgel-Säule mit THF/H₂O (60:40) als Laufmittel

Nur das HPLC-Experiment ermöglicht die Zuordnung von 37/38 bzw. 39. Die NMR-Spektren sind damit vereinbar, aber als Diagnostikum ohne Beweiskraft, da 37 und 38 zufällig im 1:1-Verhältnis kristallisieren. Zusätzliche Evidenz kommt aus der Konformation des erhaltenen E,E-COD, da die Struktur der Bis- β -hydroxyphosphinoxid-Vorstufe die Konformation des aus ihr generierten Olefins bedingt (Schema 2)!

2.2.2. Synthese von E,E-1,5-Cyclooctadien (11)

Bei Umsetzung des Isomerengemisches der Bis- β -hydroxy-phosphin-oxide 33 und 34 mit Natriumhydrid in DMF erhielt man nach Extraktion mit Pentan eine Lösung von 11, 17-21 % Ausbeute entsprechend. Der Versuch, das Lösungsmittel bei 0°C abzdampfen und den Rückstand bei 1 Torr zu destillieren, führte zu weitgehender Polymerisation; nur 6% 11 ließen sich als farblose Flüssigkeit destillieren und kurzzeitig bei -78°C handhaben. Erwärmen auf Raumtemperatur führte zu heftiger exothermer Polymerisation, während verdünnte Lösungen des Diens bei tiefer Temperatur viele Stunden haltbar sind.

Die Olefinausbeute verdoppelte sich bei Einsatz des reinen C₂-symmetrischen Bis-phosphinoxids 33 auf 35-41 %, reduzierte sich aber bei dem Isomer 34 auf null. Damit ist die genetische Beziehung klar aufgezeigt. Die Gehaltsbestimmung der Lösung

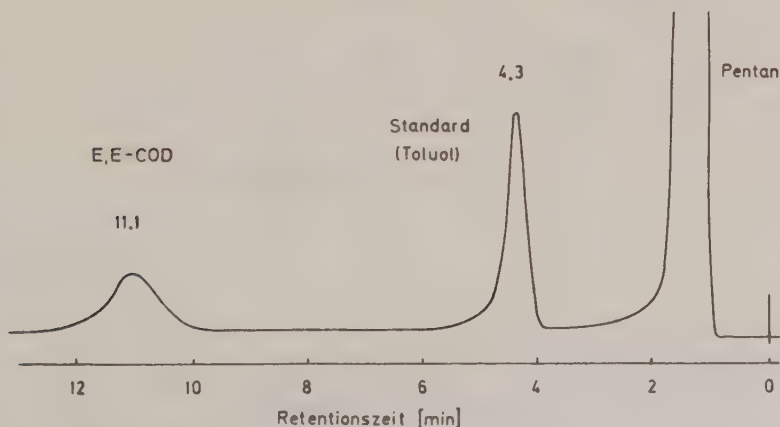


Abb. 10. Analytisches Gas-Chromatogramm der E,E-COD-Lösung mit Toluol als internem Standard (1 m OV17-Silicon auf Varoport, 2,0 bar He, 40°C)

erfolgte durch Gaschromatographie bei 40°C mit Toluol als internem Standard. Der Flächenfaktor des stabilen Z,Z-CODs (10) gegen Toluol diente dabei als Berechnungsgrundlage, wobei gleiche Flächenfaktoren von 10 und 11 angenommen werden.

Zur Reinigung des Olefins sowie zur Überführung in andere Lösungsmittel läßt sich, analog zu anderen trans-Cyclooctenen, die Komplexbildung mit Ag^+ heranziehen. Ausschütteln der Pentanlösung mit 8.5-proz. wäßrigem Silbernitrat führte zu einer Lösung des Olefin-Ag-Komplexes in Wasser, aus der mit Kaliumcyanid in der Kälte das Olefin freigesetzt und in das gewünschte Lösungsmittel eingeschüttelt wurde.

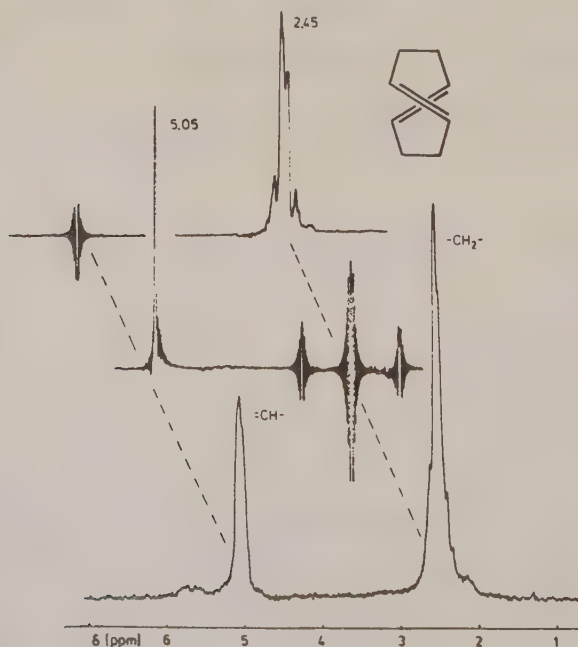


Abb. 11. ^1H -NMR-Spektrum von 11 in CDCl_3 bei 0°C, 80 MHz

Das ^1H -NMR-Spektrum von 11 (Abb. 11) zeigt zwei breite Signale bei δ 2.0 - 2.9 und 4.8 - 5.2 mit dem Intensitätsverhältnis 2:1. Einstrahlung bei 2.45 ergibt ein scharfes Singulett bei 5.05, wodurch die Äquivalenz der 4 olefinischen H nahegelegt wird. Einstrahlung bei 5.05 ppm erzeugt ein AA'BB'-Spektrum der allylischen 3,4- und 7,8-H.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 11 weist nur zwei Signale bei δ 32.3 und 141.1 auf, die hohe Symmetrie bestätigend. Beide Signale zeigen einen Tieffeld-Shift, verglichen mit den Signalen in anderen cis- und trans-Cycloolefinen (Tab. 2). Auch die ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstante zwischen olefinischen C und Vinyl-H von 146 Hz stellt einen Rekordwert dar gegenüber 157 beim Cyclohexen und 151 beim trans-Cycloocten.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Daten der trans-Cyclooctene und anderer gespannter Olefine (CDCl_3 , 20.15 MHz; Lit. 45, 46; Werte von 11 aus dem unentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum)

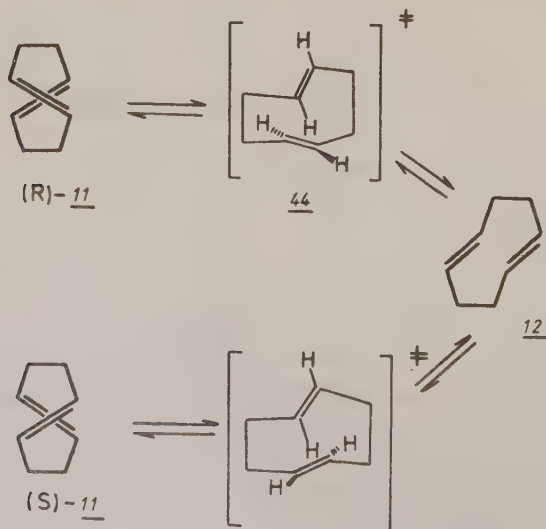
						
δ (C-1)	127.4	135.2	132.8	136.0	141.1	130.0 ppm
$^1\text{J} (^{13}\text{C}-^1\text{H})$	157	166	151	-	146	143 Hz

Bei einem winkelgespannten Olefin wie Norbornen erhält die olefinische C-H-Bindung zusätzlichen s-Charakter; die erhöhte Elektronendichte auf der Kernverbindungsachse vergrößert die Kopplungskonstante. Anders bei den trans-Cycloolefinen: Die Torsionsspannung bewirkt hier eine Pyramidalisierung der olefinischen Zentren und damit eine Zunahme des p-Charakters der

C-H-Bindung und erniedrigt die Bindungselektronendichte in Kernnähe. Bei zunehmender Torsion fällt damit die Kopplungskonstante von 157 Hz beim Cyclohexen über 151 beim trans-Cycloocten bis auf 146 bei 11 und kommt dem Wert des extrem sterisch gehinderten Tri-tert-butylethylens (1) von 143 nahe.

2.2.3. Zur Frage der Konformation des trans,trans-1,5-Cyclooctadiens

trans-Cycloolefine können in enantiomeren Konformationen auftreten, die prinzipiell durch Rotation um C-C-Einfachbindungen ineinander überzugehen vermögen. In großen Ringen (≥ 10 Glieder) ist diese Drehbewegung ohne hohen Energieaufwand möglich, d.h die Enantiomeren racemisieren relativ rasch. Bei Verringerung der Ringgröße werden die Rotationsbarrieren immer größer, so daß beim trans-Cycloocten die Racemisierung bei Raumtemperatur nicht mehr möglich ist. Die Energiebarriere wurde von COPE



et al.⁴⁷ aus kinetischen Messungen der Racemisierung bei 133-184°C zu $\Delta H^* = 34.7 \pm 0.9$ kcal/mol bestimmt. Kraftfeldrechnungen von ERMER⁵ ergaben ≈ 33.8 kcal/mol.

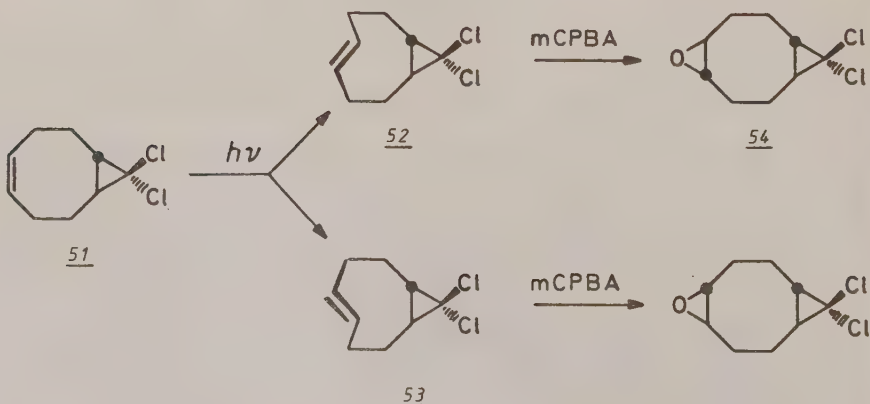
Die Festlegung der absoluten Konfiguration von trans-Cycloolefinen erfolgt nach den erweiterten Cahn-Ingold-Prelog-Regeln⁴⁸. Für E-CON dient die Doppelbindungsebene als stereogene Einheit, wobei anhand der Sequenzregeln eine Folge von nicht-linear angeordneten Zentren sowie eine "nahe" und "ferne" Seite bestimmt wird; die rechts- oder linksgängige Anordnung der ausgezeichneten Zentren in der Ebene bei Betrachtung von der "nahen" Seite entscheidet über die Zuordnung zu den Deskriptoren R und S.

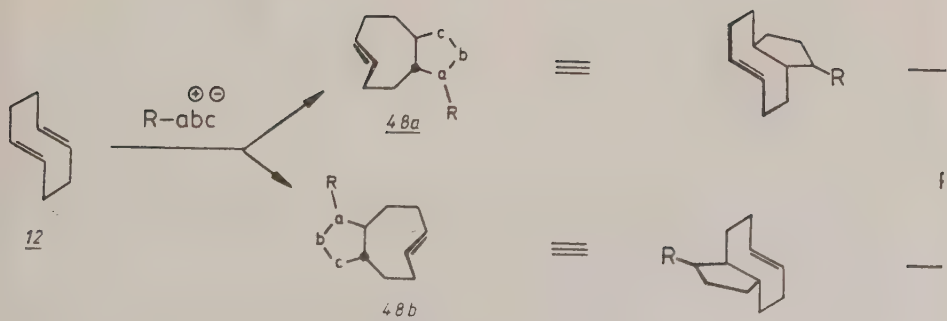
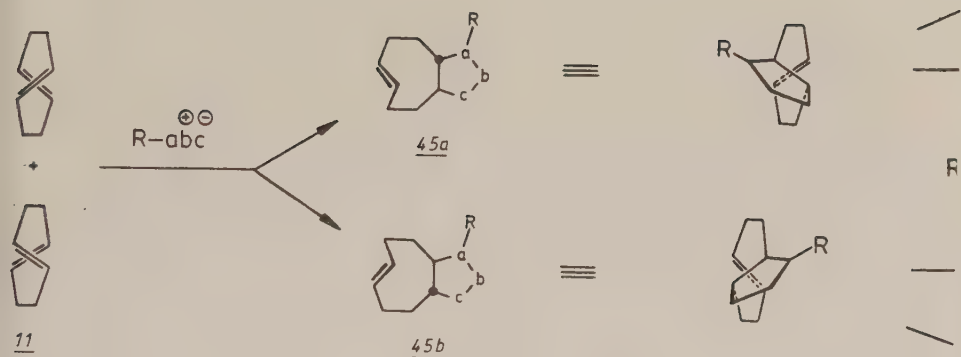
Bei Umwandlungen zwischen den Konformationen (R)-11, 12 und (S)-11 muß der Übergangszustand 44 durchlaufen werden. Bei der entsprechenden Umwandlung des E-CON muß sich die Doppelbindung unter der flexibleren Hexamethylenkette "durchdrehen", während bei 11/12 das 1-H an der starren, gegenüberliegenden Doppelbindung vorbeigedreht werden muß. Eine Umwandlung der Konformeren sollte also hier noch schwerer erfolgen.

Da die Synthese des Olefins nur aus der Vorstufe 33, nicht aber aus 34, stattfindet, muß das Olefin in der rac-Twist-Form 11 vorliegen. Dennoch erschien ein unabhängiger Beweis wünschenswert. Die Röntgenstrukturanalyse eines geeigneten kristallisierten Derivats von 11, stereokontrolliert gebildet, sollte den Rückschluß auf die Konformation des Olefins erlauben. Besonders günstig erschienen Produkte der 1,3-dipolaren Cycloadition, da diese bekanntermaßen stereospezifisch verläuft⁴⁹.

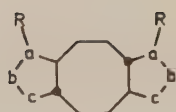
Die Addition eines achiralen 1,3-Dipols abc, der auch nicht prochiral ist, an die rac-Twist-Form 11 ergibt enantiomere 1:1-Addukte 45, die bei weiterer Umsetzung mit einem zweiten 1,3-Dipol-Molekül in enantiomere Regioisomeren-Paare 46 und 47 übergehen (Schema 4). Aus der Sessel-Form 12 entstehen ebenfalls enantiomere 1:1-Addukte 48, die aber nur zu zwei regioisomeren 2:1-Addukten 49 und 50 weiterreagieren, deren meso-Charakter die Existenz von Enantiomeren ausschließt.

Die bekannte Konfigurationsstabilität auch von anellierten Derivaten des E-CON ³⁹ ermöglicht unter Voraussetzung stereospezifischer Addition den Rückschluß von der Struktur eines 1:1- oder 2:1-Adduktes auf die Konformation des zugrundeliegenden Olefins. Am Beispiel des formalen Derivats 54 des E,E-COD wurde dieser Weg in ähnlicher Form bereits von DEYRUP aufgezeigt ⁵⁰. Er erhielt aus E,Z-COD durch Addition von Dichlorcarben das Bicyclononen 51, von dem aus er durch Bestrahlung zu den diastereomeren trans-Cycloocten-Derivaten 52 und 53 gelangte. Epoxidation von 52 mit Persäure erbrachte das kristalline

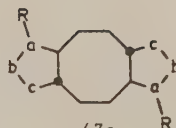




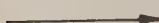
Schema 4. 1:1- und 2:1-Addukte eines 1,3-Dipols $R-abc$, zwei Darstellungen gegeben. In den räumlich, besseren Übersicht die Bezeichnung der Hete sind a und b Enantiomere, mit chiraalem Rest



46a



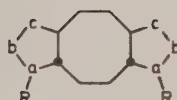
47a



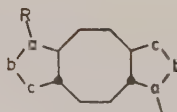
46b



47b



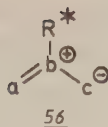
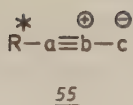
49



50



an E,E-COD. Von den Addukten sind jeweils
en Formeln in der Mitte und rechts ist zur
roatoome fortgelassen. Mit achiralem Rest R
Diastereomere



Komplikationen mit weiteren Stereozentren zu vermeiden, keine zusätzlichen prochiralen Zentren enthalten dürfen.

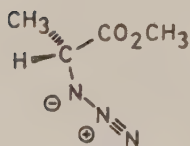
Wird für R in Schema 4 ein chiraler Rest gewählt, so werden die Enantiomeren-Paare jeweils in Diastereomeren-Paare übergeführt. Auf der Stufe der 1:1-Addukte ist weder über die Zahl der Isomeren noch über deren Symmetrie eine Unterscheidung möglich. Das ändert sich bei erneuter Addition eines Dipol-Moleküls. Jedes 1:1-Addukt 48 der "Sessel"-form bildet nun zwei regioisomere 2:1-Addukte 49 und 50, die paarweise identisch sind. Es resultieren also nur 2 Produkte, die sich in der Additionsrichtung unterscheiden. Die neuen chiralen Verbindungen 49 und 50 enthalten kein Symmetrieelement; auch 49 enthält keine vertikale Symmetrieebene, da R^* nicht das Spiegelbild des gleichen R^* ist.

Auch die beiden 1:1-Addukte 45 der Twist-Form bilden bei Weiterreaktion je zwei regioisomere 2:1-Addukte, die nun aber alle verschieden sind. Hier erhält man also 2 Paare regioisomerer Diastereomere, insgesamt also 4 Produkte (46a-47b). Allen vier Verbindungen kommt noch eine C_2 -Achse zu, womit die Zahl der NMR-Signale halbiert wird.

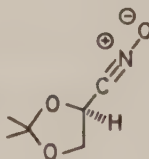
Hier wird schon eine Schwäche sichtbar. Die vier Addukte 46a-47b lassen zusammen ebensoviele ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale erwarten wie die Bisaddukte 49 und 50. Die Entscheidung bedarf einer Trennung und Reinigung der Bisaddukte oder unterschiedlicher Mengenver-

hältnisse im Rohprodukt. Bei der Umsetzung von 45 mit dem chiralen 1,3-Dipol können bis zu 4 Addukten in unterschiedlichen Konzentrationen entstehen, aus 48 nur deren zwei.

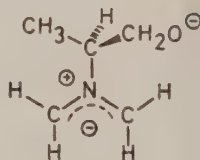
Die experimentelle Bestätigung wurde mit dem Azid 57 und dem Nitriloxid 58, beide chiral, versucht. Infolge der strukturellen Gleichheit beider Termini wäre das Azomethin-ylid 59 noch günstiger, da sich die Isomerenzahl durch das Wegfallen unterschiedlicher Additionsrichtungen bei der Zweitaddition jeweils halbiert, doch ließen die niedrigen Ausbeuten bei diesen Additionen (siehe S. 143) hier nicht auf Erfolg hoffen.



57



58



59

Mit 57 wie auch mit 58 wurden jeweils zwei scharf schmelzende, analysenreine 1:1-Kristallisate diastereomerer 2:1-Addukte (zusammen also 4) gefunden, die sich durch Umkristallisation nicht auftrennen ließen. Schon die Deutung als 1:1-Adduktgemische setzt 11 als regierende Form des Diens voraus. Wie oben erwähnt, ist ein 1:1-Gemisch zweier Bisaddukte mit C_2 -Symmetrie in den NMR-Spektren ununterscheidbar von einem Bisaddukt ohne Symmetrieelement.

Die Bildung von 1:1-Mischkristallen diastereomerer Bisaddukte - gleich 4mal ereignet sich dies hier - ist sehr ungewöhnlich. Daß Racemate häufig stabilere Kristallgitter bilden als die

reinen Enantiomeren, ist seit Pasteur bekannt. Dagegen ist ein Alternieren von Diastereomeren auf den Gitterplätzen sehr selten; mir ist keine systematische Untersuchung bekannt.

Die Rohgemische der Bisaddukte lieferten naturgemäß komplexe ^1H -NMR-Spektren. Die Estergruppen im Rohprodukt aus 57 erlauben den Schluß, daß alle vier Bisaddukte in annähernd gleicher Konzentration auftreten. Die Regiochemie der Zweitaddition sollte von der Chiralität des Monoaddukts und derjenigen der zweiten Molekel des 1,3-Dipols beeinflußt werden; dies gilt für die Monoaddukte 45a und 45b, die sich von 11 ableiten, ebenso wie für 48a und 48b, die aus 12 hervorgehen. Aus dem Auftreten von jeweils vier Bisaddukten in gleicher Konzentration muß man schließen, daß der erste angegliederte Ring die Doppelbindung auf der gegenüberliegenden Seite des Ringes nicht in der Reaktivität beeinflußt.

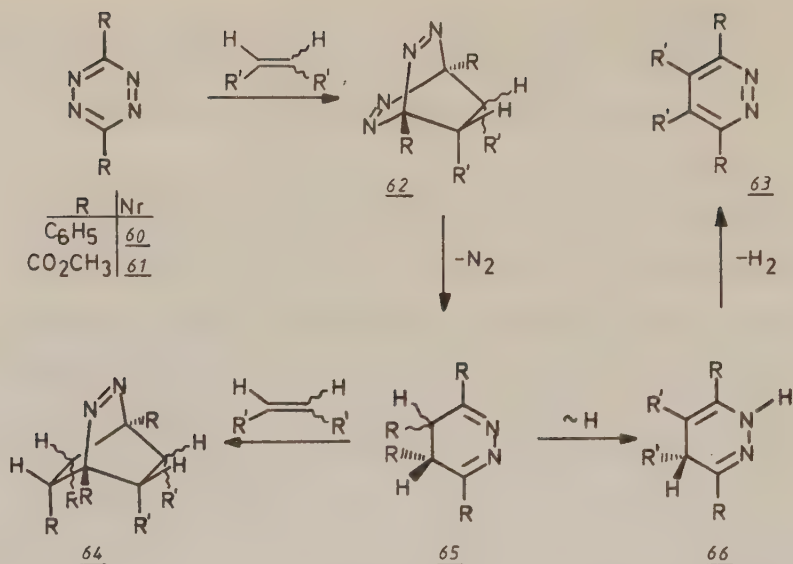
Auch hier werden die Einzelheiten weiter unten mitgeteilt.

3. Diels-Alder Reaktionen der cis- und trans-Cyclooctene

3.1. Tetrazine

Die Tetrazine 60 und 61 haben sich insbesondere gegenüber Donor-substituierten und gespannten Olefinen als hochreaktive Diene im Rahmen der "Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf" erwiesen⁵¹. Das Primäraddukt 62 ist stets instabil und läßt bei der N_2 -Entwicklung das 4,5-Dihydropyridazin 65 erwarten. Da 65 wieder ein reaktives Dien darstellt, wurde in vielen Fällen ein 2:1-Addukt 64 isoliert^{52,53,54}.

Konkurrierend mit der Zweitaddition kommt es zur 1,3-Prototropie, bei der das Azin 65 in das stabilere Enhydrazon 66 übergeht. Da die suprafaciale H-Verschiebung thermisch orbitalsym-



metrie-verbotten ist, ist hier Basen- oder Säurekatalyse zu vermuten. Häufig unterliegt 66 ganz oder teilweise der Autoxidation zum Pyridazin 63.

Die trans-Cyclooctene reagierten bei Raumtemperatur unter rascher N₂-Entwicklung exotherm mit Diphenyltetrazin (60) und dem Dicarbonester 61. Im Falle des E,Z-Cyclooctadiens wurde selbst bei -78°C die Tetrazinlösung beim Eintropfen augenblicklich entfärbt. PALACIOS ¹³ studierte die Reaktionen von E- und Z-CON mit 60, fand dabei aber kein 64 oder 65 entsprechendes Produkt,



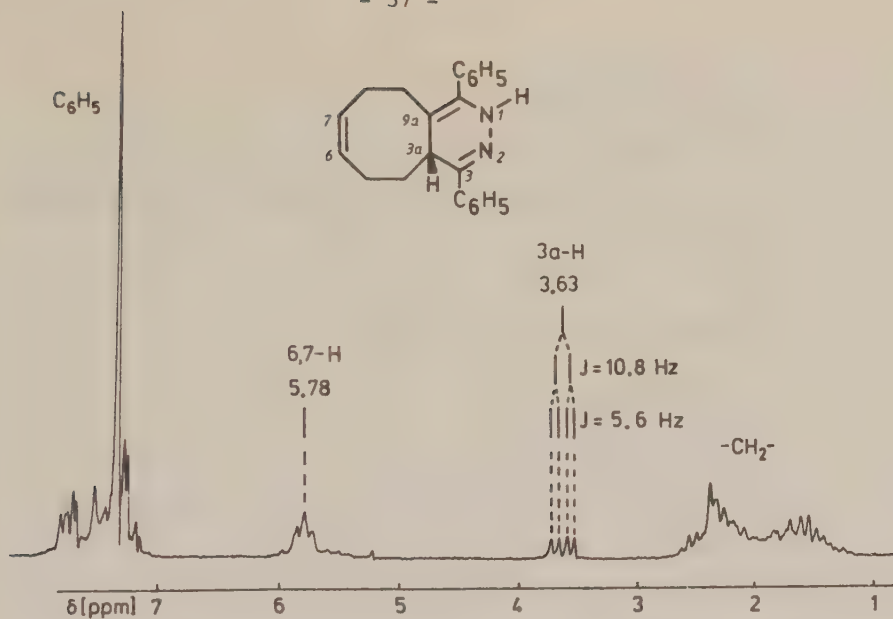


Abb. 13. ¹H-NMR-Spektrum von **68** (Rohprodukt) in CDCl₃ bei 80 MHz

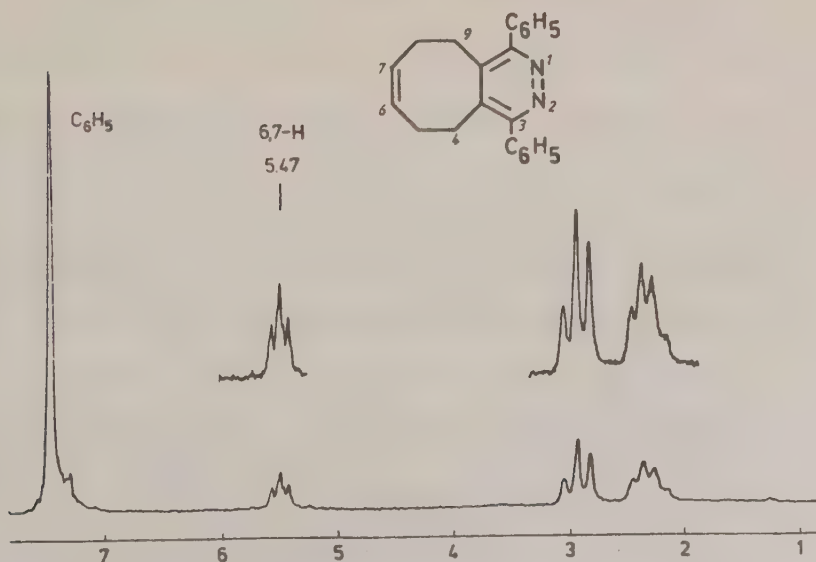


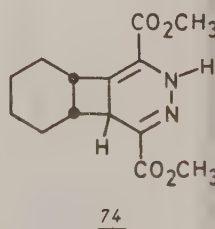
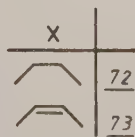
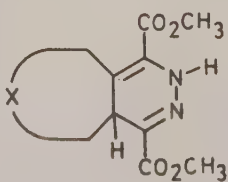
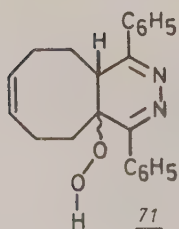
Abb. 14. ¹H-NMR-Spektrum von **70** in CDCl₃ bei 60 MHz

sondern das Produkt der 1,3-H-Verschiebung 67 bzw. das dehydrierte 69.

Auch die von mir ausgeführten Reaktionen des Z,Z- und E,Z-COD mit 60 zeigten analoge Resultate, ebenso diejenigen des Z-, E-CON und E,Z-COD mit 61. Nach Umsetzung des E,Z-COD mit 60 und Abdampfen des Lösungsmittels bei -20°C wurde das ^1H -NMR-Spektrum des anellierten Diphenyl-1,4-dihydropyridazins 68 (Abb. 13) mit Doppeldublett für das 3a-H bei δ 3.63 beobachtet. Die leichte Dehydrierung verhinderte aber die Reinigung; nach Hochvakuum-Destillation und Aufbewahren kristallisierten 28 % 70. Dessen ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 14) zeigt ein zum verbreiterten Triplet degeneriertes Doppeldublett für die 4-H₂ und 9-H₂ bei δ 2.94 mit $J = 8.2$ Hz.

Der Tetrazin-Abkömmling 70 (46 %) bildete sich ebenfalls aus Z,Z-COD mit 60, ohne daß 68 beobachtet wurde; die langsame Umsetzung erforderte 4 Wochen bei 40°C . Bei hoher Temperatur in Gegenwart von O₂ laufen hier allerdings wesentlich komplexere Reaktionen ab, die nach GEORGE et al.⁵³ möglicherweise über die Hydroperoxid-Zwischenstufe 71 ablaufen.

Die Reaktion des trans-Cyclooctens (7) mit dem Dicarbonester 61 vollzog sich augenblicklich und erbrachte nahezu quantitativ



das stabile 1,4-Dihydropyridazin 72; die gleiche Verbindung entstand langsam zu 71 % aus cis-Cycloocten und 61. Analog gelangte man aus E,Z-COD und 61 zu 73 in 56-proz. Ausbeute.

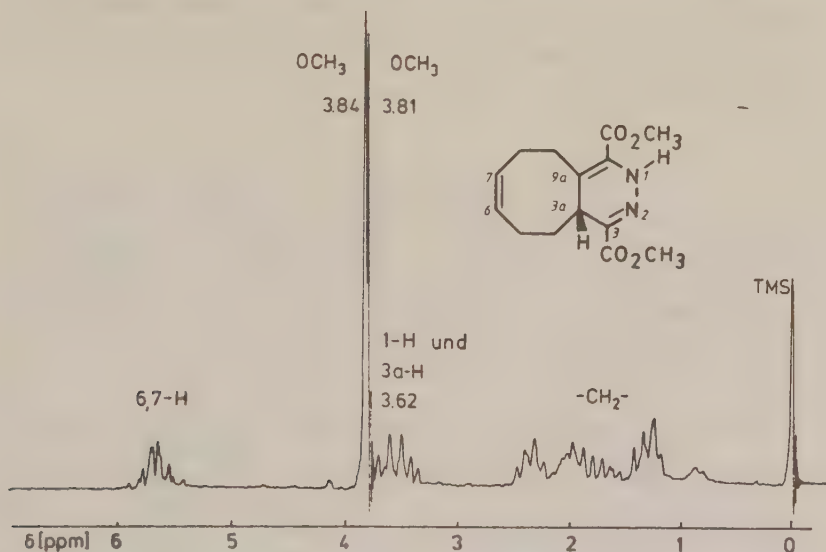
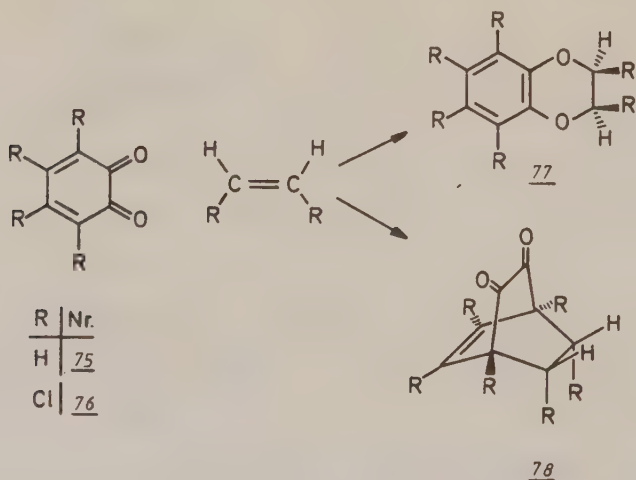


Abb. 15. ^1H -NMR-Spektrum von 73 in CDCl_3 bei 80 MHz

Die Strukturzuweisung stützt sich auf die scharfe N-H-Bande von 72 bei 3320 cm^{-1} , sowie auf die ^1H -NMR-Spektren (das von 73 in Abb. 15). Während in 72 die Ester- CH_3 -Gruppen - ebenso wie im Bicycloocten-Addukt 74 von NUBER⁵³ - zufällig isochron sind, zeigt 73 zwei CH_3 -Signale bei δ 3.81 und 3.84, den Symmetrieverlust durch die H-Wanderung bestätigend. Das Signal des 3a-H bei 3.62 zeigt stärkere Strukturierung als in 68, worin die höhere Ordnung des Spinsystems (M von ABM) zum Ausdruck kommt. Wenn das NH carbonyl-verbrückt vorliegt, kann auch die Homoallyl-Kopplung an der Aufspaltung des 3a-H beteiligt sein.

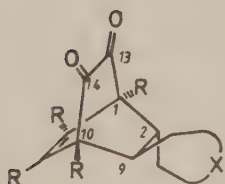
3.2. o-Benzochinone

o-Benzochinone (75, 76) besitzen zwei Möglichkeiten, als Dienkomponente Diels-Alder-Reaktionen einzugehen: Bei Reaktion der beiden Doppelbindungen im Ring mit dem Dienophil erhält man bicyclische Diketone 78, während die C=O-Doppelbindungen, als Heterodien fungierend, 1,4-Dioxine 77 bilden.

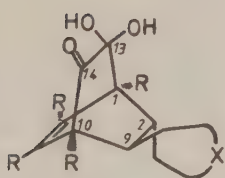
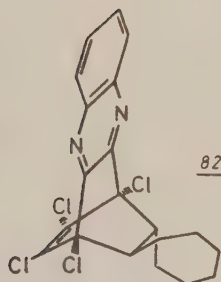


Während konjugierte und Donor-substituierte Olefine verstärkt Dioxine ergeben, dominiert mit winkelgespannten Olefinen die Bildung der Diketone ^{56,57}. In einigen Fällen, wie z.B. Norbornadien und Butadien, werden beide Reaktionsweisen verwirklicht ⁵⁸.

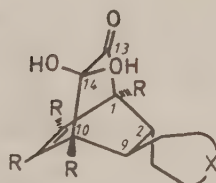
Mit E-Cyclooctenen bildeten sich ausschließlich die Diketone 79-81. Die Cycloaddition des o-Benzochinons (75) an trans-Cycloocten vollzog sich bei Raumtemperatur in einem Tag; diejenigen des Tetrachlor-o-benzochinons (76) an E-CON und E,Z-COD waren schon bei -10°C sehr rasch. Die Diketone sind zitronen-



	R	X
<u>79</u>	H	
<u>80</u>	Cl	
<u>81</u>	Cl	



	R	X	
<u>83</u>	H		<u>86</u>
<u>84</u>	Cl		<u>87</u>
<u>85</u>	Cl		<u>88</u>



gelbe kristalline Verbindungen, die mit Wasser zu farblosen Hydraten reagieren, denen wohl die Struktur 83-85 zukommt. Die Stellungsisomeren 86-88 mit Addition des Wassermoleküls an das C-14-Carbonyl erscheinen sterisch ungünstiger, da die acetalsche Hydroxyfunktion mit dem exo-anellierten Teil der Hexamethylenkette in Kontakt kommt.

Die chlorierten Diketone 80 und 81 ließen sich durch Sublimation frei von Wasser erhalten, während 79 auch nach Sublimation im Hochvakuum noch 25 mol% Wasser gebunden enthält; auf dieses Mengenverhältnis wies die CH-Analyse. Umgekehrt nahmen 80 und 81 unter Entfärbung leicht aus der Luft oder feuchten Lösungsmitteln Wasser auf, während 79 nur langsam mit weiterem Wasser reagierte. Eine Lösung von 79 in THF/H₂O (10:1) verblasste in drei Tagen. Man erhielt nach Abdampfen des Lösungsmittels ein farbloses Öl; eine Rein-Isolierung der Verbindung durch Sublimation gelang nicht. Während die farblosen Hydrate 84 und 85

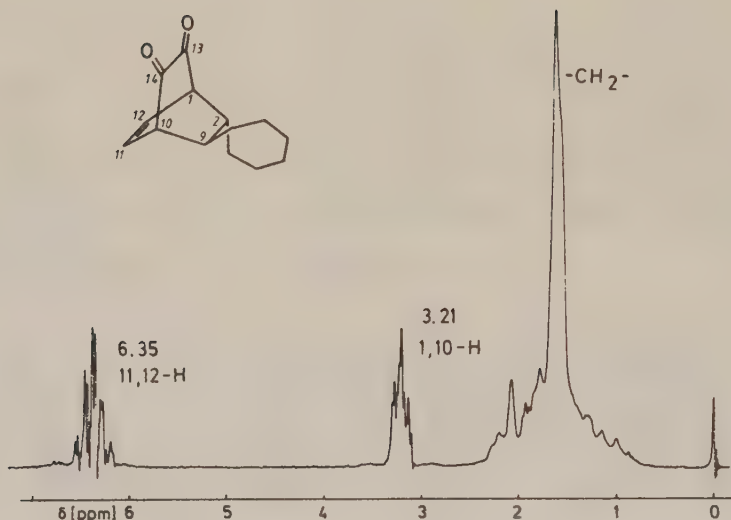
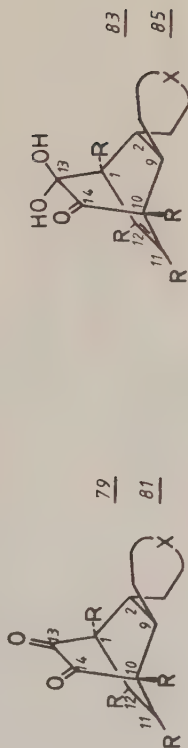


Abb. 16. ^1H -NMR-Spektrum von 79 (enthält 25 mol% Wasser)
in CDCl_3 bei 80 MHz

beim Erhitzen die gelbe Farbe von 80 und 81 zurückgewannen, blieb das mit 79 erhaltene Öl bis 160° farblos.

Die hydratisierte Form ist im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 16) von 79 nicht zu erkennen; die Olefin-Protonen treten bei δ 6.35, die Brückenkopf-H bei 3.21, jeweils als zentrierte Multipletts, auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tab. 3, Abb. 17) der sublimierten Verbindung erkennt man das Vorliegen von 2 Verbindungen im Verhältnis von ca. 2:1. Das Fehlen einer symmetrie-bedingten Verminderung der ^{13}C -Signale kennzeichnet die trans-Anellierung des achtgliedrigen Ringes; das Spektrum zeigt die Carbonyl-C-Atome gegenüber "normalen" Ketonen hochfeld-verschoben bei δ 189.7 bzw. 191.2; auch für die olefinischen C-11,12 und für die Brückenköpfe C-1,10 treten je zwei Signale auf. Die Minder-

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Spektren der o-Benzochinonaddukte in CDCl_3 bei 20.151 MHz
(Gemisch der Diketone mit ihren Hydraten)



R	X	Verb.	C-1,10	C-11,12	C-2,9	C-13,14	sonstige Signale
H		<u>79</u>	55.2 und 55.6 (2d)	129.7 und 132.2 (2d)	39.1 und 40.8 (2d)	189.7 und 191.2 (2s)	23.0, 23.7 und 26.7 (3t, CH_2)
H		<u>83</u>	50.55 und 50.61 (2d)	127.2 und 130.1 (2d)	37.3 und 38.9 (2d)	165.2 und 165.9 (2s)	22.7, 23.5 und 26.5 (3t, CH_2)
Cl		<u>81</u>	78.4 - 79.0 m	125.0 - 131.6 m	48.5 und 49.5 2d	177.7 und 177.3 2s	23.4, 24.5, 28.0, 28.1 (4t, 4 CH_2), 129.7 (d, C-5,6)
Cl		<u>85</u>	78.4 - 79.0 m	125.0 - 131.6 m	46.4 und 49.6 2d	192.7 (s, C=O) 90.0	23.8, 24.7, 27.7 und 28.6 (4t, 4 CH_2) 129.9 (d, C-5,6) (s, $\text{C}(\text{OH})_2$)

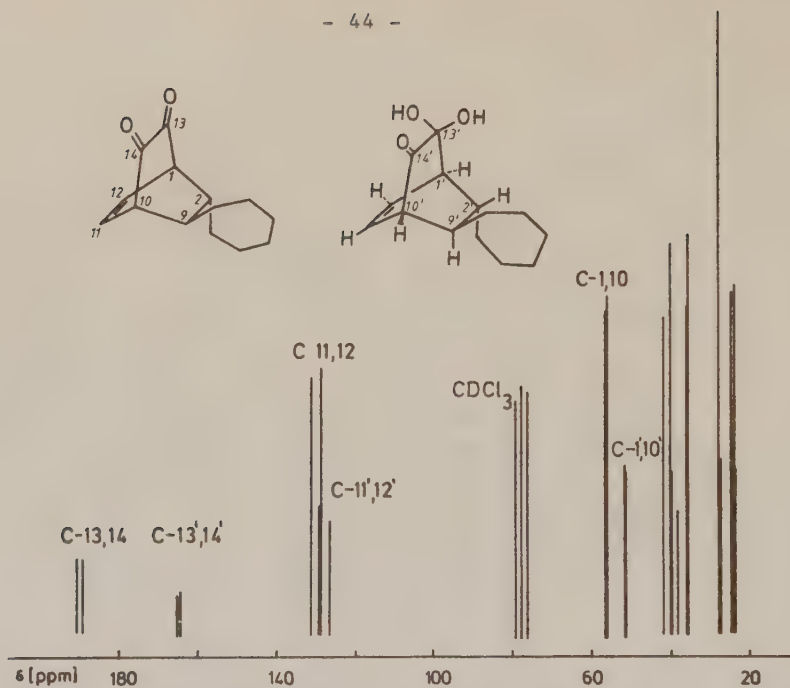


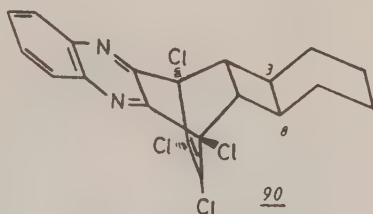
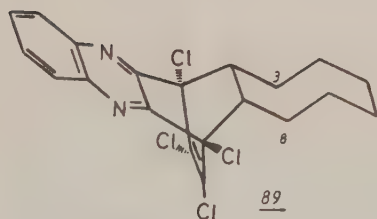
Abb. 17. ^{13}C -NMR-Spektrum von **69** (davon 25% hydratisiert in CDCl_3 bei 20.151 MHz

mengen-Komponente zeigt ebenfalls zwei Carbonylsignale fast gleicher Intensität bei 165.2 und 165.9 also gegenüber **79** um fast 25 ppm hochfeld-verschoben während α -Hydroxyketone sonst Carbonylverschiebungen von ca. 200 zeigen ⁴⁵.

Für den Fall, daß die beiden Hydrate **83** und **86** nebeneinander auftreten, sollte man aber auch einen doppelten Signalsatz für alle weiteren C erwarten; man findet aber neben den Signalen des Diketons **79** nur den einfachen Satz. Ein 1:1-Verhältnis von **83** und **86** ist unwahrscheinlich, da **86** sterisch deutlich ungünstiger ist. Auch ein relativ zur NMR-Zeitskala schneller Platzwechsel des Hydratwassers zwischen den beiden Carbonylpositionen sollte den Vorzug von **83** durch eine größere Verschiebungs-

differenz der Carbonylsignale erkennen lassen. Möglicherweise läßt sich der Befund mit einer höheren Aggregation von 83 über Wasserstoff-Brücken erklären; für eine schlüssige Deutung wäre aber sicher eine ausführlichere Studie nötig.

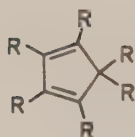
Die Diketone zeigen intensive Carbonyl-Absorptionen bei $\nu_{C=O} = 1765 \text{ cm}^{-1}$ (80 und 81), sowie bei 1732, 1749 und 1790 cm^{-1} (79, teilhydratisiert). Die Derivatisierung von 80 zu dem Chinoxalin-Derivat 82 ist deutlicher Beweis für die 1,2-Diketonstruktur des Addukts.



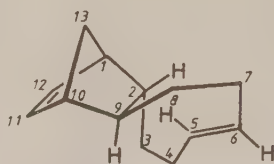
Die "ungespannten" Olefine Z-CON und Z,Z-COD reagierten bei Raumtemp. erst in Wochen mit 76 zu gelbbraunen, viskosen Ölen, aus denen sich kein reines Produkt isolieren ließ. Durch Umsetzung mit o-Phenylendiamin erhielt man jedoch aus dem rohen Reaktionsgemisch von Z-CON 23 % des Chinoxalins 89. Die Strukturzuweisung erfolgte entsprechend der ALDERSchen endo-Regel und in Anlehnung an die Zuordnung von NUBER⁵³ beim Bicycloocten-Addukt 90. Das dort verwandte NMR-Argument (keine anisotrope Verschiebung der 3,8-H) ist im Falle von 90 aber nicht zu gebrauchen, da die 3,8-H nicht aufgelöst sind.

3.3. Cyclopentadiene

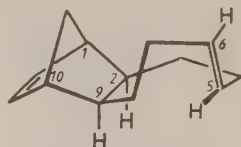
Bereits von ZIEGLER et al.²⁶ wurden Cyclopentadien (91) und Hexachlorcyclopentadien (92) mit verschiedenen Cyclooctenen umgesetzt. An dieser Stelle seien daher nur neue Reaktionen beschrieben und einige Ergänzungen zu bereits untersuchten Reaktionen angebracht.



91 R = H
92 R = Cl



93



94

Die rasche, exotherme Reaktion von E,E-COD mit 91 ergab bei 1:1-Stöchiometrie nach destillativer Aufarbeitung 65 % des 1:1-Adduktes 93 als farblose viskose Flüssigkeit. Im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 18) erkennt man gut getrennt die Signale der E-Doppelbindung bei δ 5.2 - 5.5 , sowie die der "Norbornen"-Doppelbindung bei 5.8 - 6.1 als zentrierte Multipletts, wobei die Zuordnung durch Vergleich mit analogen Strukturen erfolgte. Die Signale der übrigen Protonen erscheinen als breit gefächertes Multiplet.

Die fehlende Symmetrie in 93 äußert sich im ¹³C-NMR-Spektrum durch das Auftreten unterschiedlicher Verschiebungen für alle C-Atome außer den C-5,6 der trans-Doppelbindung bei δ 136.6. Die Tieffeld-Verschiebung dieses Signals charakterisiert die Doppelbindung im Achtring als trans-konfiguriert (vergleiche Tab. 2, S. 26). Die trans-Angliederung der Ringe läßt sich aus diesen Daten nicht folgern, da sowohl 93 als auch das bei

nicht-stereospezifischer Addition mögliche 94 keine Symmetrie besitzen. Durch die im folgenden beschriebenen Additionen von 92 wird aber die Struktur 93 nahegelegt.

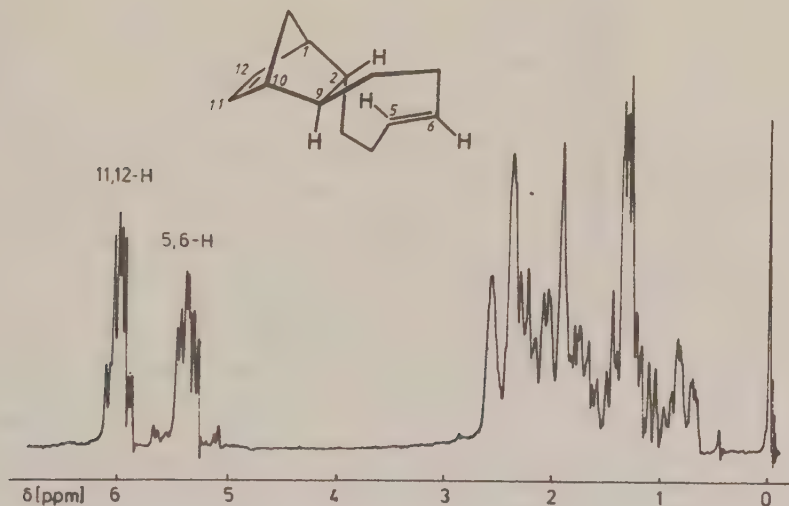
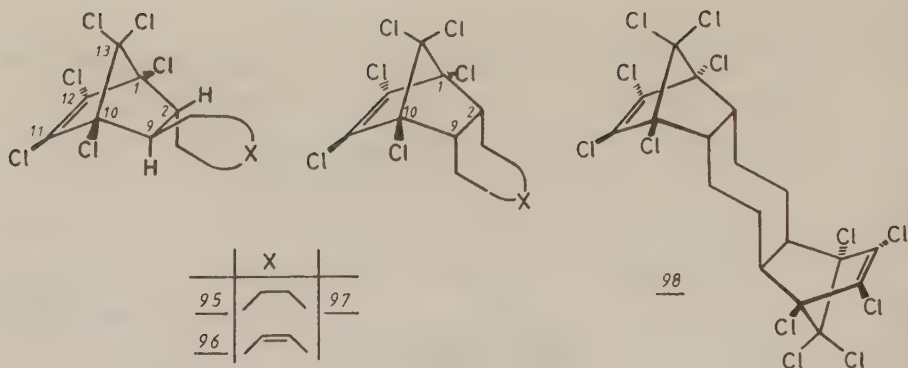


Abb. 18. ^1H -NMR-Spektrum von 93 in CDCl_3 bei 80 MHz

Die Addukte von 92 mit den E- und Z-Cyclooctenen (außer E,E-COD) wurden von ZIEGLER et al. ²⁶ beschrieben. Während er mit E-CON, Z-CON und E,Z-COD die 1:1-Addukte 95-97 erhielt, wurde mit Z,Z-COD nur das 2:1-Addukt 98 gefunden. Ein Beweis für die Konfiguration, insbesondere die trans-Anellierung des achtgliedrigen Ringes, war bei Ziegler et al. ²⁶ im Jahre 1954 nicht ohne weiteres möglich und sei daher an dieser Stelle nachgeholt:



In Abb. 19 und 20 sind die ^{13}C -NMR-Spektren von 95 und 97 einander gegenübergestellt. Die Aufhebung der Symmetrie in 95 bewirkt, verglichen mit 97, eine Signalverdopplung, die bei den olefinischen 11- und 12-C besonders deutlich ist: In 97 bei δ 130.5 ein einziges Signal, in 95 aber zwei Signale bei 134.1 und 130.2. Bei dem zu 95 analogen 96 läßt sich zwar kein direkter Vergleich anstellen, da sich das entsprechende cis-anelierte Produkt nicht darstellen ließ, die Asymmetrie der Verbindung ist aber auch hier offensichtlich.

Das mit Z,Z-COD zu 51 % erhaltene 2:1-Addukt wurde wegen seiner geringen Löslichkeit nur durch Elementaranalyse und Massenspektrum charakterisiert. Die Kristalle sublimierten bei 240°C im Hochvakuum und waren in allen Lösungsmitteln unlöslich. Vermutlich handelt es sich dabei um das endo,endo-Isomere 98, da die Dichlormethylenbrücke nach MARK ⁵⁹ eine starke behindernde Wirkung auf exo-Substituenten ausübt.

MARK ⁵⁹ beobachtete eine stereospezifische Addition von 92 an trans-2-Buten, während trans-1,2-Dichlorethylen das endo-cis-Addukt und das trans-Addukt im Verhältnis 95:5 lieferte. Für die nicht-stereospezifische Anlagerung an trans-Dichlorethylen

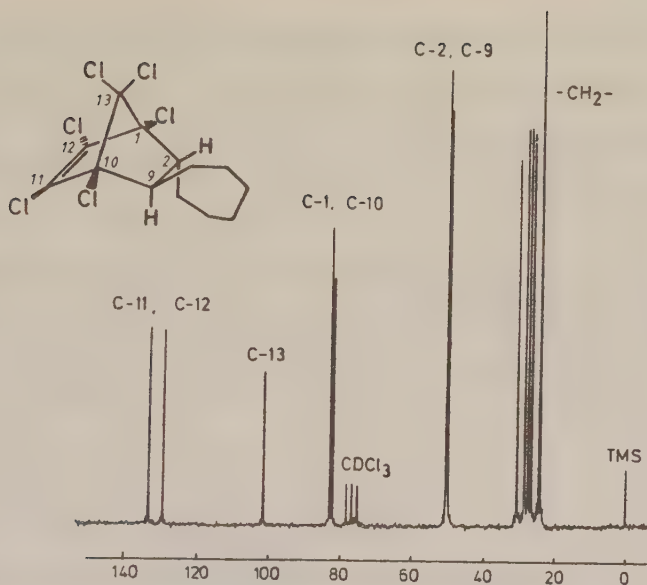


Abb. 19. ^{13}C -NMR-Spektrum von **95** in CDCl_3 bei 20.151 MHz

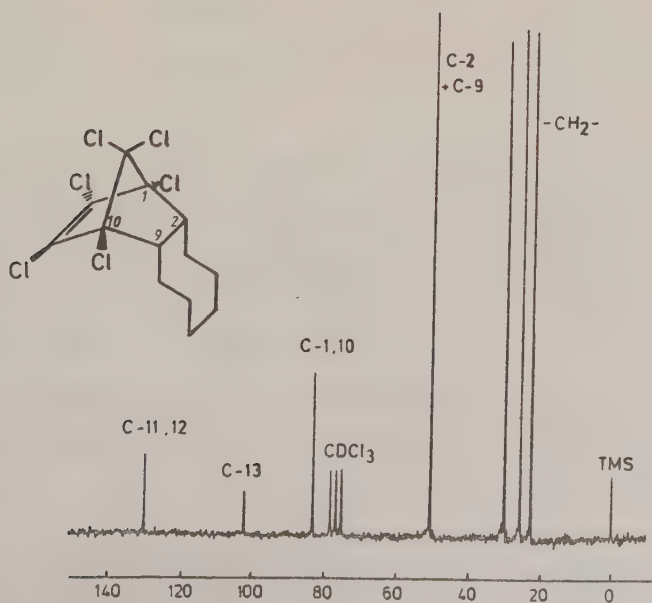
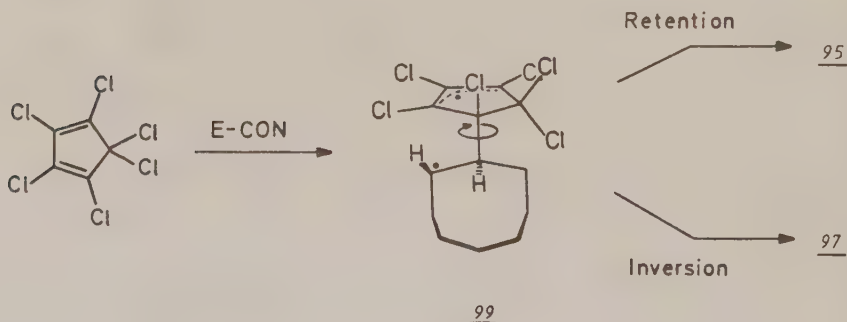


Abb. 20. ^{13}C -NMR-Spektrum von **97** in CDCl_3 bei 20.151 MHz

ist wohl ein Reaktionsweg über eine biradikalische Zwischenstufe verantwortlich. Es entspricht der auf SUSTMANN ¹⁴ zurückgehenden PMO-Behandlung, daß trans-2-Buten als "Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf" wieder stereospezifisch reagiert.

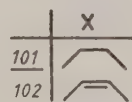
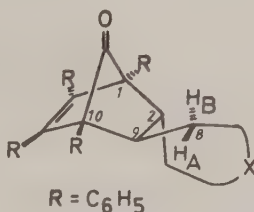
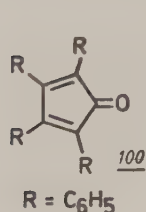
Die Tatsache, daß im Rahmen der NMR-Nachweisgrenze bei der Umsetzung der E-Olefine ausschließlich trans-anellierte Produkte beobachtet wurden, schließt sich dem Befund mit trans-2-Buten an.



Obwohl die von MARK postulierte diradikalische Zwischenstufe - 99 im Falle der E-Cyclooctene - von der Lösung der Ringspannung stark profitieren würde, wird dieser Weg vermutlich hier nicht beschritten. Eine sterische Behinderung der konzertierten Addition ist wohl für E-Cyclooctene nicht zu erwarten. Vielleicht ist die out-of-plane-Deformation des Olefins dafür verantwortlich, daß eine Seite der Doppelbindung dem Reaktionspartner quasi entgegengestreckt wird.

Nur wenn der Ringschluß der Zwischenstufe 99 zu 95 wesentlich schneller ist als die Inversion des sekundären Alkylradikals,

ist eine stereospezifische Reaktion im Rahmen eines zweistufigen Mechanismus möglich. Eine Reihe von Befunden^{60,61} belegt die planare Struktur einfacher Alkylradikale bzw. deren rasche Inversion. Dennoch sollte man nicht eilfertig im stereospezifischen Ablauf ein starkes Argument für die Konzertiertheit sehen. WHEALAND und BARTLETT⁶² beobachteten bei der wahrscheinlich zweistufigen Addition des 1,1-Dichlor-2,2-difluorethylens an trans-Cycloocten bei 130°C > 99-proz. Stereospezifität (69 % Addukt). Die Wechselwirkung mit cis-Cycloocten bei 185°C lieferte nur 3 % Cycloaddukt, das cis- und trans-Isomeres ca. 97:3 enthielt. Bei der Verwendung von cis- und trans-1,2-Dichlor-1,2-difluorethylen verriet die reichliche Rotation an der Halogenolefin-Bindung die biradikalische Zwischenstufe; auch hier kam es nur zu 2-3 % Inversion am trans-Cycloocten-Teil des Cycloaddukts. Am Modell erkennt man, daß die für die Inversion am Cycloocten-Teil erforderliche Drehbewegung in der 99 analogen Zwischenstufe gar nicht leicht zu erzielen ist. Formel 99 bietet keine Stereoschreibweise.



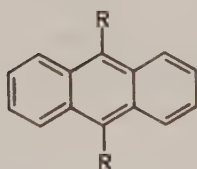
Tetracyclon (100) setzte sich mit E-CON¹³ und E,Z-COD zu den farblosen kristallinen Addukten 101 und 102 um, wobei Ausbeuten von 91 bzw. 87 % erzielt wurden.

Das ¹H-NMR-Spektrum von 102 weist bemerkenswerte Anisotropieeffekte auf: Während eines der 2,9-H "normal" bei δ 2.99 zu beob-

achten ist - NUBER⁵³ fand im Bicyclopenten-Addukt 3.05 für die 2,6-H -, ist das zweite im Multiplett der Methylen-H aufgegangen. Bei einem um 0.99 absorbierenden Proton dürfte es sich um das 8-H_A handeln, welches in den Anisotropiekegel der 10-Phenylgruppe hineinragt.

3.4. Anthracene

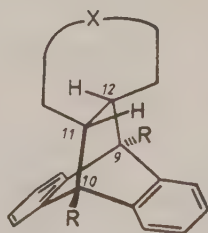
Anthracene vermögen mit ihrem zentralen Diensystem ($\pi_4^4 + \pi_2^2$)-Cycloadditionen einzugehen, wobei das Verbleiben der doppelten Benzol-Mesomerieenergie die Reaktion thermodynamisch ermöglicht. Mit unsubstituiertem Anthracen reagieren Dienophile um so schneller, je stärker ihre Acceptor-Substitution ist⁶³, einer HOMO(Dien)-LUMO(Dienophil)-Wechselwirkung der Reaktion entsprechend.



103 R = H

104 R = CH₃

105 R = Br



	R	X
<u>106</u>	H	
<u>107</u>	H	
<u>108</u>	CH ₃	
<u>109</u>	Br	

E-Cyclooctene, obwohl in vielen Reaktionen Donor-substituierten Olefinen ähnlich, reagieren mit Anthracen und Derivaten. Anthracen (103) selbst bildete mit E,Z-COD das 1:1-Addukt 106 in Methylenchlorid bei Raumtemperatur in 4 Tagen in 50 % Ausbeute, während E,E-COD in 15 Stunden 13 % 107 erbrachte; mit E-CON blieb die Reaktion aus. Die geringe Ausbeute mit E,E-COD geht

wohl auf die Polymerisation des letzteren im Rahmen der langen Reaktionszeit zurück. Die 9,10-disubstituierten Anthracene 104 und 105 reagierten deutlich besser und man erhielt das E,Z-COD-Addukt 108 mit 67 %, das E-CON-Addukt 109 mit 95 % Ausbeute. Während sich bei 105 die höhere Reaktivität durch Absenkung der Energie des HOMO durch den -I-Effekt der Br-Substituenten deuten läßt, erstaunt die gute Ausbeute, die mit 9,10-Dimethylantracen erzielt wurde.

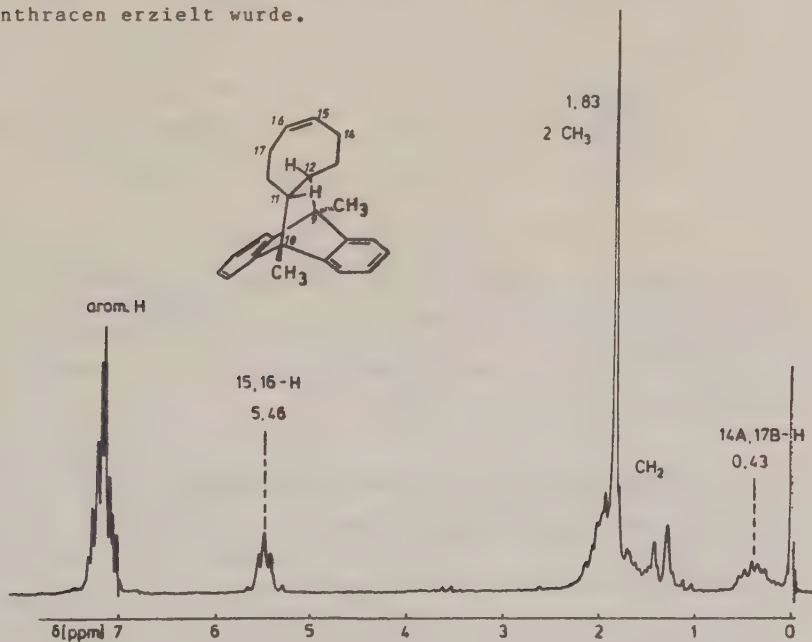
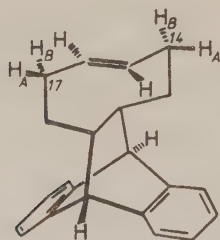


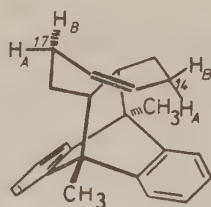
Abb. 21. ^1H -NMR-Spektrum von 108 in CDCl_3 bei 80 MHz

In den ^1H -NMR-Spektren der Anthracen-Addukte treten zwei Protonen bei hohem Feld auf. Im Spektrum des Dimethylantracen-Addukts 108 (Abb. 21) wird dies mit dem Signal bei δ 0.43 besonders deutlich. Das Molekülmodell legt nahe, eine Entschirmung der 14- H_A und 17- H_B zu vermuten, die in den günstigsten

Konformationen "über" den Benzolringen liegen (Formel 108a). Im Anthracen-Addukt 107 des E,E-COD ist dieser Effekt erwartungsgemäß deutlich schwächer, da hier die günstigste Konformation der C_2 -symmetrischen Form 107a zukommt; hier ist der Abstand von 14-H_A und 17-H_B zu den Benzolringen deutlich größer.



107a



108a

Die 9,10-H von 107 treten bei δ 3.88 als Dublett mit $J = 1.8$ Hz auf, einem Diederwinkel mit den vicinalen 11,12-H von nahe 90° entsprechend. Die olefinischen H zeigen eine charakteristische "Triplett"-Struktur wie sie häufig in E-, nie aber in Z-Cycloocten-Addukten beobachtet wird.

4. Reaktionen der Cyclooctene mit 1,3-Dipolen

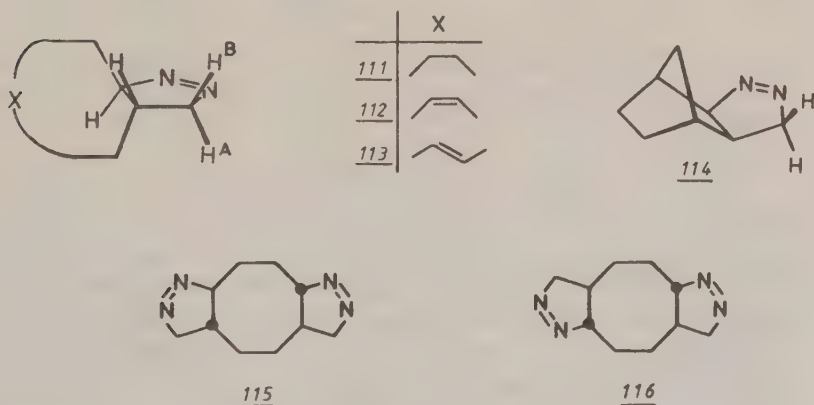
4.1. Umsetzungen mit Diazoalkanen

Umsetzungen von E-CON und E,Z-COD mit verschiedenen Diazoalkanen wurden bereits von ZIEGLER ²⁶, COREY ⁶⁴ und PALACIOS ¹³ untersucht. Diazoalkane gehören zu den 1,3-Dipolen des SUSTMANNschen Typ I; ihre Reaktionen sind also HOMO_{1,3-Dipol} - LUMO_{Dipolarophil} - kontrolliert. Acceptor-substituierte Olefine reagieren daher wesentlich schneller als unsubstituierte oder Donorgruppen tragende. E-Cyclooctene setzten sich dennoch glatt in hohen Ausbeuten mit den meisten Diazoalkanen um, wobei E-CON um ca. 2 Zehnerpotenzen schneller reagierte als z.B. Norbornen,

das selbst schon ungewöhnliche Reaktivität zeigt (vgl. S. 179)! In der Regel ließen sich 1-Pyrazoline isolieren, ohne daß 1,3-H-Wanderung zu 2-Pyrazolinen stattfand, wenngleich Säure- oder Basenspuren diese Umlagerung in einzelnen Fällen katalysierten.

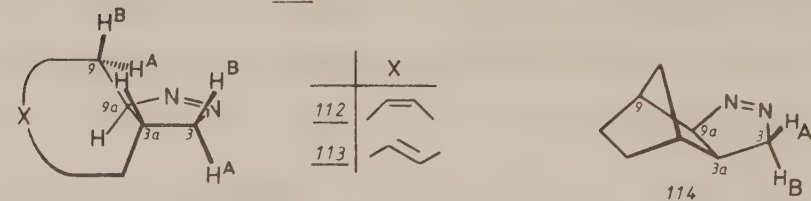
4.1.1. Diazomethan

E-CON reagierte nach COPE et al.⁶⁵ und COREY et al.⁶⁴ bei Raumtemperatur in Tagesfrist zu dem stabilen 1-Pyrazolin 111. Die Reaktion mit Z-CON erbrachte nach 12 Tagen bei denselben Bedingungen nach NOZAKI et al.⁶⁶ nur 8 % des Cycloaddukts. Das Addukt 112 mit E,Z-COD findet sich bereits von ZIEGLER et al.²⁶ beschrieben und wurde hier nachgearbeitet.



Vereinigung etherischer Lösungen von E,Z-COD und Diazomethan bei -78°C führte nach Erwärmen auf 0°C in 30 min zum Verblässen der gelben Farbe des 1,3-Dipols. Aufarbeitung durch Kurzwegdestillation ergab 88 % 112 als farbloses aromatisch riechendes Öl. Die entsprechende Reaktion von E,E-COD mit einem Moläquivalent Diazomethan bei -10°C lieferte in vergleichbar rascher Reaktion 71 % des 1:1-Addukts 113.

Tab. 4. ^1H -NMR-Parameter der Diazomethan-Addukte; a) Verschiebungen in ppm b) Kopplungskonstanten in Hz;
Daten von 114 sind der Literatur entnommen ⁶⁷



a)

	3-H_B	9a-H	3-H_A	9-H_A	3a-H
<u>112</u>	4.90	4.05	3.75	2.83	?
<u>113</u>	4.82	3.83	3.88	3.08	?
<u>114</u>	4.51	4.62	4.04	2.82	1.80

b)

	$^2J_{3\text{A},3\text{B}}$	$^3J_{3\text{a},3\text{A}}$	$^3J_{3\text{a},3\text{B}}$	$^5J_{3\text{A},9\text{a}}$	$^5J_{3\text{B},9\text{a}}$
<u>112</u>	-17.5	9.6	9.5	3.2	2.7
<u>113</u>	-18.0	7.6	9.8	2.5	3.2
<u>114</u>	-18.0	3.7	9.7	3.0	1.5

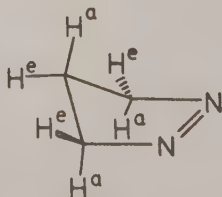
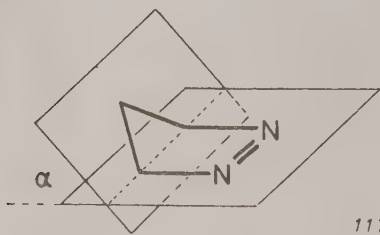
Im ^1H -NMR-Spektrum des rohen Reaktionsgemisches wurde unter diesen Bedingungen keine Bildung eines 2:1-Adduktes beobachtet.

Überschüssiges Diazomethan reagierte mit 113 rasch weiter; man erhielt ein viskoses, nicht unzersetzt flüchtiges Öl, dessen ^1H -NMR-Spektrum das Vorliegen eines Diastereomergemisches der 2:1-Addukte 115 und 116 wahrscheinlich machte. Eine Isolierung der reinen Bisaddukte gelang nicht, da Destillation wie Chromatographie zur Veränderung der Probe führten.

Das ^1H -NMR-Spektrum von 112 (Abb. 22) läßt keinen Zweifel an der 1-Pyrazolin-Struktur des Adduktes. Die der Azogruppe benachbarten 3-H weisen mit δ 3.75 und 4.90 eine erstaunlich hohe

Verschiebungsdifferenz auf und zeigen jeweils dreifache Dublett-Aufspaltung. Im 80 MHz-Spektrum überlappt das Signal des 9a-H (δ 4.05) mit einem der 3-H; erst das 400 MHz-Spektrum (Abb. 22b) trennt die Signale vollständig und erlaubt die Auswertung nach erster Ordnung.

Ein Vergleich der ^1H -NMR-Verschiebungen von 112 mit denen des exo-Norbornen-Adduktes 114 von GEITTNER ⁶⁷ (Tab. 4) ermöglicht die Zuordnung von 3- H_A und 3- H_B . Für 114 erlauben die vic Kopplungen zwischen 3- und 3a-H (Tab. 4b) die eindeutige Zuordnung. Die trans-vic Kopplung ist nach HUISGEN et al. ⁶⁸ in Δ^2 -Pyrazolinen stets kleiner als die cis-vic Kopplung. GEITTNER ordnete unter Annahme einer analogen Geometrie im Δ^1 -Pyrazolin 114 demgemäß der kleineren Konstante die trans-vic Kopplung zu ($^3J_{3\text{A},3\text{a}} = 3.7$), die größere der cis-vic $^3J_{3\text{B},3\text{a}} = 9.7$ Hz. Das Tieffeld-verschobene Signal bei δ 4.51 entspricht somit dem 3- H_B , das Signal bei 4.04 dem 3- H_A . Es ist wahrscheinlich, daß der Alkylsubstituent in 3a-Position in 112 das 3- H_A analog nach hohem Feld verschiebt; das Signal bei 4.90 sollte dem 3- H_B , das bei 3.75 dem 3- H_A zuzuordnen sein. Anisochronieeffekte bei den 3-Phenyl-substituierten Verbindungen (vgl. S.63) bekräftigen diese Annahme. Studien von CRAWFORD et al. ⁶⁹ zeigten für den Grundkörper 117, daß die pseudo-äquatorialen H_e stets gegenüber



den pseudoaxialen H_a tieffeld-verschoben erscheinen. Dieser Effekt ist in Einklang mit vorstehender Zuordnung der 3-H.

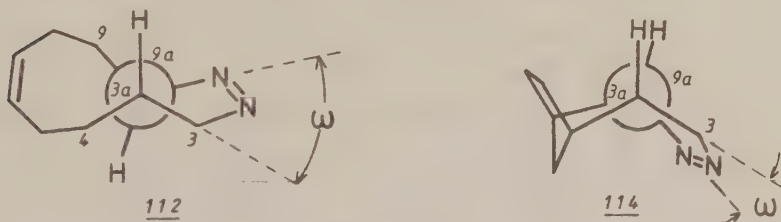


Abb. 23. Newman-Projektionen von 112 und 114 entlang der 3a,9a-Bindung; der Diederwinkel ω ist im starren 114 nahe 0° , in 112 deutlich größer

In 112 begünstigt der trans-angegliederte 8-gliedrige Ring die "envelope"-Konformation des 1-Pyrazolin-Ringes etwas gegenüber der eher planaren Struktur in 114 (Abb. 23). Wahrscheinlich ist die Faltung hier stärker als im Diazofluoren-Addukt 131 (vgl. S. 69), dessen Biphenylen-Substituent dieser entgegenwirkt; die Röntgenstrukturanalyse ergab dort nur Diederwinkel ω von -7.9° für (3-3a-9a-N-1) bzw. 109.5° (4-3a-9a-9). Die damit verbundene Änderung der Diederwinkel $H3-C3-C3a-H3a$ verwischt den Unterschied zwischen cis- und trans-Kopplung des 3a-H zu den 3-H. Die große Verschiebungsdifferenz bei 112 ist wohl auf die Fixierung der Envelope-Konformation zurückzuführen, deren Inversionsbarriere im 1-Pyrazolin (117) nur $0.32 \text{ kcal mol}^{-1}$ beträgt ⁷⁰.

Bei δ 2.83 findet man für 112 man ein weiteres von den Methyl-H tieffeld-abgesetztes Multipllett. COREY et al.⁶³ ordneten das entsprechende Signal in 111 dem 3a-H zu. Die von GEITTNER gefundene Verschiebung 1.80 für das 3a-H in 114 weckt Zweifel

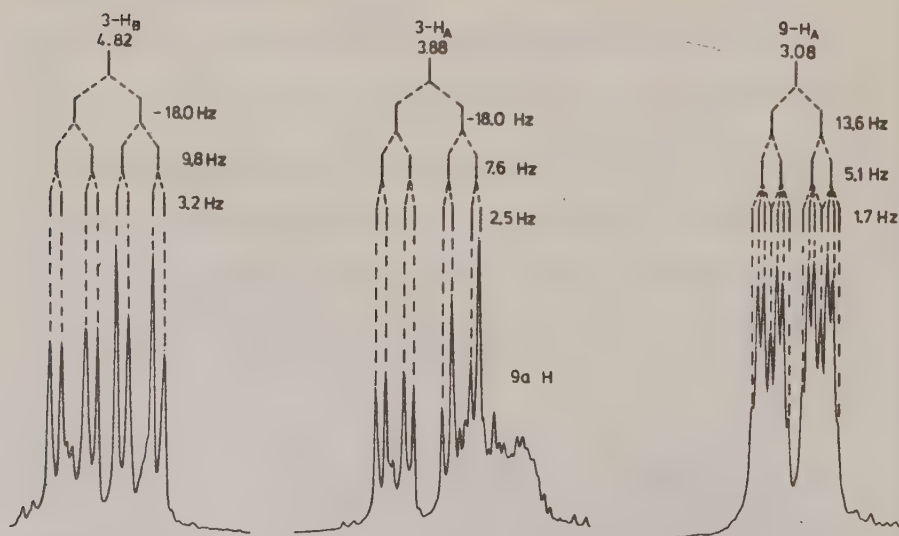
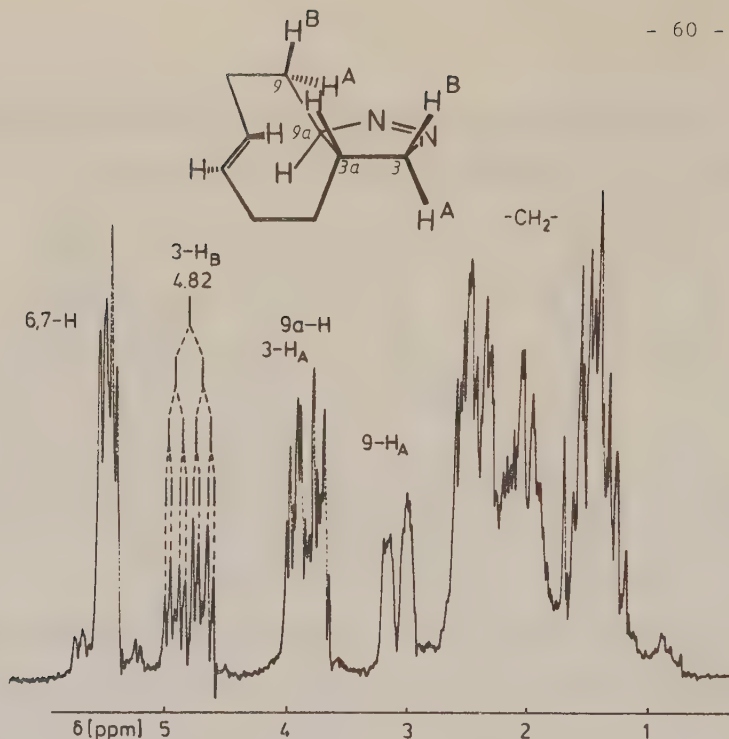


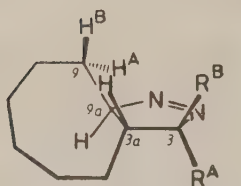
Abb. 24. ^1H -NMR-Spektrum von 113 in CDCl_3 a) bei 80 MHz
b) bei 400 MHz (Ausschnitte)

an der Zuordnung von COREY. Für 112 zeigt die Signalaufspaltung von $3\text{-H}_A, \text{H}_B$ und dem Signal bei 2.83 im 400 MHz-Spektrum keine Kopplungsbeziehungen. Ein Doppelresonanzversuch mit Einstrahlung bei 2.2 - 2.4 ppm vereinfachte die Signale der $3\text{-H}_A, \text{H}_B$ zu Doppel-Dubletts unter Aufhebung der 9.5 bzw. 9.6 Hz-Kopplung. Das Signal bei 2.83 entspricht somit nicht dem $3a\text{-H}$, sondern einem der Methylen-H; möglicherweise bewirkt die magnetische Anisotropie der Azo-Gruppe eine Entschirmung des $9a\text{-H}$.

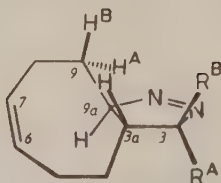
Abb. 24 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von 113. Die Verschiebungen unterscheiden sich nur wenig von denen in 112. Für die beiden 3-H findet man durch je drei Kopplungen aufgespaltene Signale bei 4.82 und 3.88; die Verschiebungsdifferenz ist um 0.2 ppm geringer als in 112. Das Signal des 3-H_A bei 3.88 ist auch bei 400 MHz nicht völlig von dem des $9a\text{-H}$ bei 3.83 getrennt (Abb. 24b). Die in Tab. 4 angegebenen Kopplungskonstanten sind wegen der Auswertung nach erster Ordnung nur näherungsweise gültig. $^2J_{3A,3B}$ beträgt ca. -18.0 Hz. Der Unterschied der vicinalen Kopplungen ist auch hier gering; man findet $^3J_{3A,3a} = 7.6$ und $^3J_{3B,3a} = 9.8$ Hz. Die Homoallyl-Kopplungen der 3-H_2 mit $9a\text{-H}$ sind von beachtlicher Größe und für cis- und trans-Beziehung in 112 und 113 ähnlich.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von 112 und 113 (Tab. 5) weisen für die C-3 Tripletts bei δ 83.2 bzw. 82.8 und für die C-9a Dubletts bei 91.6 bzw. 96.9 auf. Auffällig ist eine Tieffeld-Verschiebung der Methylen-C des 8-gliedrigen Ringes von 113 gegenüber 112 um 8 - 10 ppm. Auch die olefinischen C sind in 113 signifikant entschirmt (133.6 bzw. 135.7 gegenüber 130.1 und 129.5 in 112). Diese Tieffeld-Lage der ^{13}C -Signale im gespannten Olefin

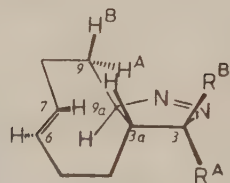
Tab. 5. ^{13}C -NMR-Spektren der Diazoalkan-Addukte in CDCl_3
bei 20.151 MHz



	R^{A}	R^{B}
<u>123</u>	C_6H_5	C_6H_5



	R^{A}	R^{B}
<u>112</u>	H	H
<u>121</u>	C_6H_5	H
<u>130</u>	Biphenylen	



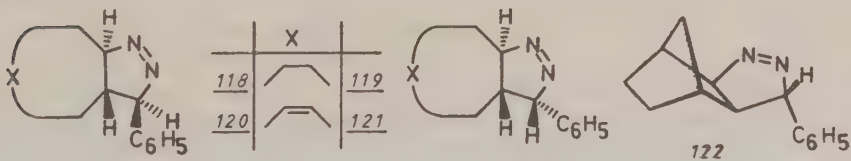
	R^{A}	R^{B}
<u>113</u>	H	H
<u>125</u>	C_6H_5	C_6H_5
<u>143</u>	CO_2CH_3	CO_2CH_3

	C-3	C-3a	C-9a	C-6,7
<u>112</u>	83.2 t	37.6 d	91.6 d	130.1 und 129.5 2d
<u>113</u>	82.8 t	39.5 d	96.9 d	133.6 und 135.7 2d
<u>121</u>	96.0 d	40.3 d	92.5 d	128.2 und 128.4 2d
<u>123</u>	104.9 s	45.7 d	93.1 d	CH_2 -Gruppen
<u>125</u>	105.0 s	48.9 d	98.5 d	133.5 und 135.5 2d
<u>130</u>	105.8 s	47.2 d	93.3 d	129.0 und 129.2 2d
<u>143</u>	105.8 s	44.8 d	99.7 d	133.4 und 135.7 2d

ist ein heuristisches Diagnostikum zur Unterscheidung von den Isomeren mit cis-Doppelbindung (vgl. Tab. 2, S.27) und tritt generell in allen Addukten mit trans-Doppelbindung auf. Ursache ist wohl eine tendenziöse Änderung der Hybridisierung im gespannten Ring.

4.1.2 Phenyldiazomethan

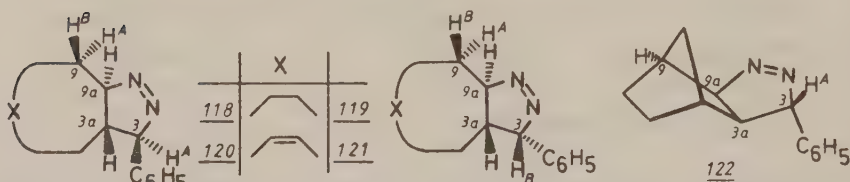
Reaktionen unsubstituierter cyclischer Olefine mit Phenyldiazomethan wurden bisher kaum untersucht. GEITTNER ⁶⁷ erhielt mit Norbornen ein Gemisch exo-annellierter Stereoisomere im 9:1-Verhältnis; dem isolierten Hauptprodukt erkannte er die Struktur 122 zu.



Die Umsetzungen von E-COD und E,Z-COD mit Phenyldiazomethan ergaben Diastereomeren-Gemische 118/119 und 120/121 im 51:49 bzw. 40:60 Verhältnis (NMR-Integration) als Öle. Eine Trennung der gegenüber Säure oder Base sehr labilen Produkte gelang nur im Falle der E,Z-COD-Addukte durch Kristallisation von 121 (Schmp. 130 - 131°C).

Die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 6) weisen für die 3-H jeweils Doppeldublett-Signale auf, deren Verschiebungen sich in den Stereoisomeren um über 1 ppm unterscheiden: $\delta(3\text{-H}) = 5.92$ mit $^3J_{3,3a} = 9.6$ bzw. $^5J_{3,9a} = 2.8$ Hz für 121 (Abb. 25) und $\delta 4.76$ in 120 mit $^3J_{3,3a} = 8.2$ Hz und $^5J_{3,9a} = 2.3$ Hz. Die Zuordnungen der

Tab. 6. ^1H -NMR-Parameter von Phenyldiazomethan-Addukten
(δ -Werte in ppm, Kopplungen in Hz); Daten von
122 aus Lit. 67



	3-H_B	$9a\text{-H}$	3-H_A	9-H_A	$^3J_{3,3a}$	$^5J_{3,9a}$
<u>118</u>	-	4.05	4.65	2.80	10.0	3.0
<u>119</u>	5.90	4.05	-	2.80	10.0	3.0
<u>120</u>	-	4.08	4.76	2.88	8.2	2.3
<u>121</u>	5.92	4.26	-	2.88	9.6	2.8
<u>122</u>	-	4.80	5.10	2.88	3.8	3.0

Kopplungen wurden durch Doppelresonanz belegt. Die cis- und trans-Kopplungen sind nahezu gleich und leisten keinen Beitrag zur Strukturzuordnung. Letztere gründet sich auf den großen Verschiebungsunterschied der 3-H sowie die nur für 121 beobachtete Hochfeld-Verschiebung eines Methylen-H nach δ 0.44. Nur für 121, nicht aber für 120, verrät das Molekülmodell eine Drehungseinschränkung des Phenyls. Dabei stellt sich der 3-Phenylkern bevorzugt senkrecht zur Pyrazolin-Ringebeane. 4-H_B - nahezu "über" dem C_6H_5 liegend - erfährt in 121 eine starke Hochfeldverschiebung, während die 3-H-Bindung nun in der Phenyl-Ringebeane liegt und dadurch kräftig entschirmt wird.

Einstrahlung bei δ 5.92 führte nur zur Vereinfachung des $9a\text{-H}$ -Signals, während das einem H entsprechende Multipllett bei 2.88 unverändert blieb. Einstrahlung bei δ 4.26 vereinfachte sowohl

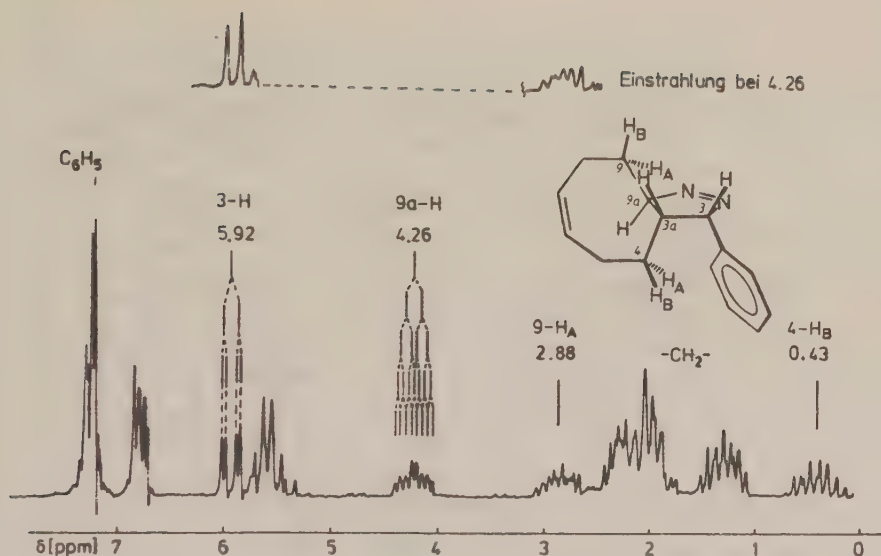
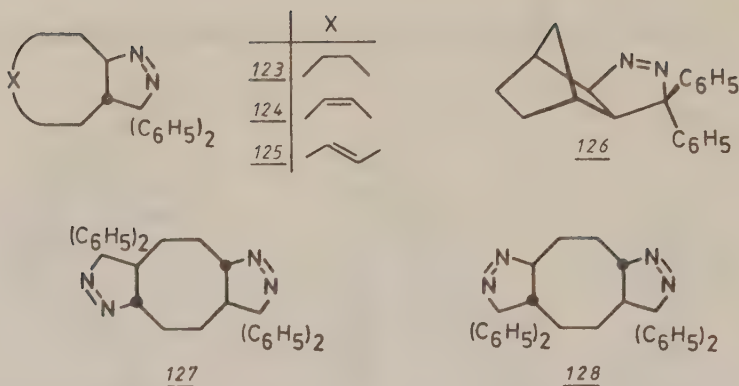


Abb. 25. ^1H -NMR-Spektrum von 121 in CDCl_3 bei 80 MHz mit Doppelresonanz-Experimenten

das Signal bei δ 2.88 als auch das Doppeldublett bei 5.92 (Abb. 25). Es besteht somit keine Kopplungsbeziehung des Protons mit Absorption bei 2.88 mit dem 3-H, wohl aber mit dem 9a-H; wie bei 112 ist die Zuordnung zum 9-H_A wahrscheinlich.

4.1.3 Diphenyldiazomethan

PALACIOS ¹³ erhielt bei Umsetzung von E-CON und E,Z-COD mit Diphenyldiazomethan die 1-Pyrazoline 123 und 124 als blaßgelbe Öle, die er ob ihrer Empfindlichkeit nicht rein isolierte. ZIEGLER et al. ²⁶ hatten allerdings bereits 124 zu 87% mit Schmp. 106°C und analysenrein erhalten. In eigenen Versuchen gelangte ich zwar zu farblosen Kristallen von 123 mit Schmp. 68 - 70°C; ein analysenreines Präparat wurde jedoch nicht erzielt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Tab. 7, 5) ließen aber keinen Zweifel an der 1-Pyrazolin-Struktur.

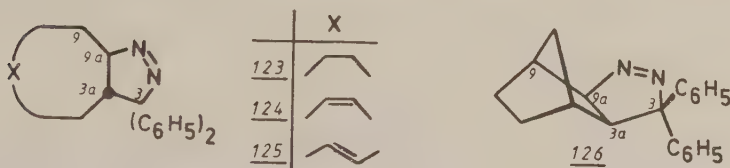


Wie bei dem Phenyldiazomethan-Addukt 121 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von 123 ein stark abgeschirmtes Proton bei δ 0.53, das wie oben 4- H_B zugeordnet wird (vgl. Tab. 7).

E,E-COD setzte sich mit Diphenyldiazomethan je nach dem Verhältnis der eingesetzten Mengen zum 1:1-Addukt 125 oder zum Gemisch der regioisomeren 2:1-Addukte 127 und 128 um. Das ^1H -NMR-Spektrum von 125 (Abb. 26) zeigt das 9a-H bei δ 4.20 als Signal mit dreifacher Dublett-Aufspaltung, wobei J-Werte von 10.6, 6.6 und 1.5 Hz auftreten. Die Röntgenstrukturanalyse des analog gebauten Diazofluoren-Addukts (S. 69) legt einen Diederwinkel 9aH-C9a-C3a-3aH von $\approx 135 - 140^\circ$ nahe; die Winkel 9aH-C9a-C9-9AH bzw. 9aH-C9a-C9-9BH haben Werte um 75° bzw. 170° ; nach der KARPLUS-Regel ⁷¹ ergibt sich folgende Zuordnung:
 $^3\text{J}_{9\text{a},9\text{B}} = 10.6$, $^3\text{J}_{9\text{a},3\text{a}} = 6.6$ und $^3\text{J}_{9\text{a},9\text{A}} = 1.5$ Hz.

Durch Doppelresonanz ließ sich die Verschiebung der Kopplungspartner von 9a-H ermitteln. Die 1.5 Hz-Kopplung erfolgt zu dem Signal bei δ 3.20, wohl dem 9- H_A entsprechend, während die 6.6 Hz- und die 10.6 Hz-Kopplungspartner im Multipllett bei

Tab. 7. ^1H -NMR-Verschiebungen (ppm) von Diphenyldiazomethan-1:1-Addukten; Daten von 124 und 126 aus Lit. 13 und 67



	9a-H	9-H _A	3a-H	4-H _B
<u>123</u>	4.22	2.86	2.32	0.53
<u>124</u>	4.72	2.90	?	≈0.5
<u>125</u>	4.20	3.20	2.60	≈0.7
<u>126</u>	4.80	2.95	2.52	-

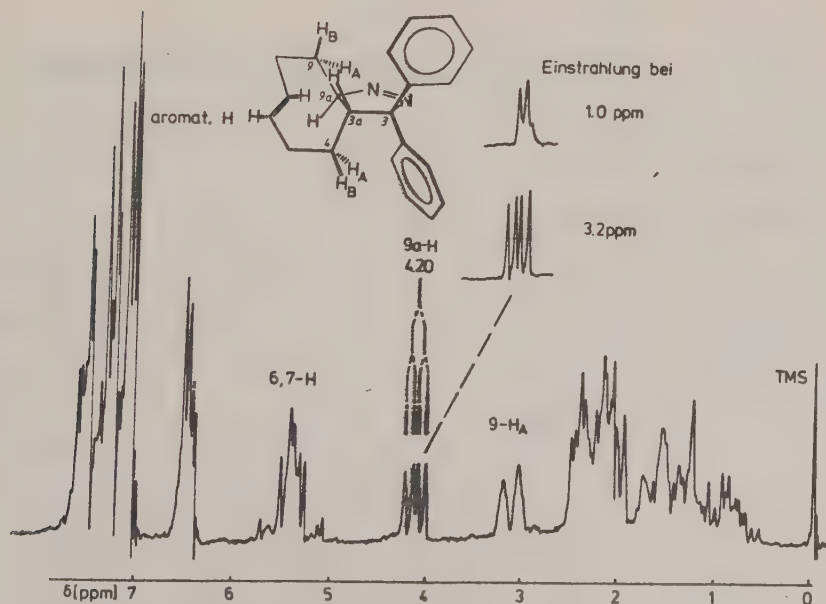


Abb. 26. ^1H -NMR-Spektrum von 125 in CDCl_3 bei 80 MHz mit Doppelresonanzexperimenten

$\delta \approx 2.6$ bzw. 1.0 liegen und $3a$ - sowie $9-H_B$ zuzuordnen sind. Diese Zuordnung des $3a$ -H erfährt durch den Verschiebungswert von 2.52 im Norbornen-Addukt 126 von GEITNER ⁶⁷ Unterstützung (vgl. Tab. 7).

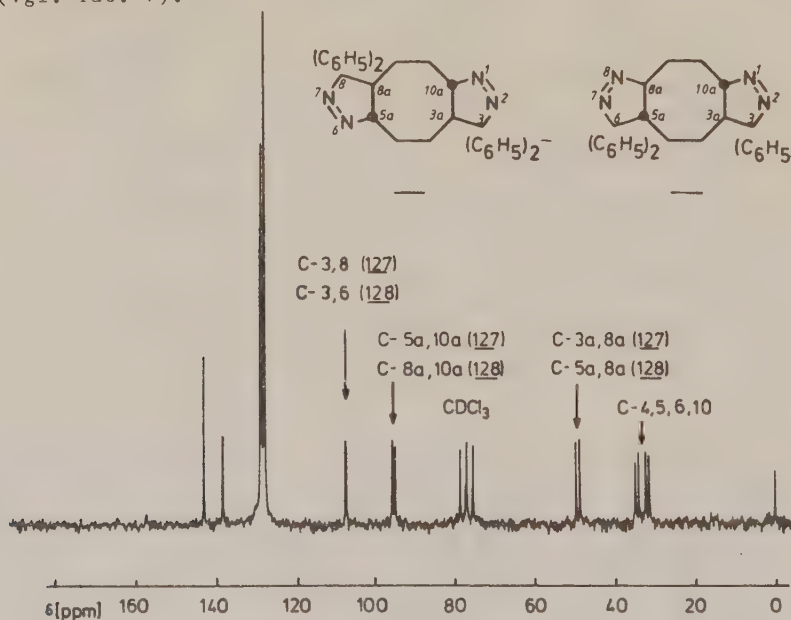


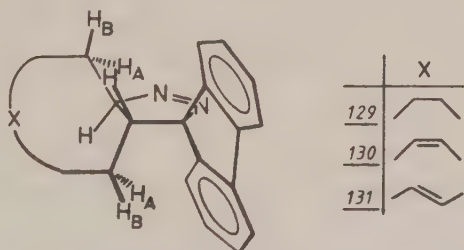
Abb. 27. ^{13}C -NMR-Spektrum von 127/128 in $CDCl_3$ bei 80 MHz

Die 2:1-Addukte 127 und 128 fielen zu 72% an und kristallisierten im 1:1-Verhältnis in Nadeln aus, wobei ein scharfer Zersetzungspunkt bei $172 - 173^\circ C$ beobachtet wurde. Im ^{13}C -NMR-Spektrum des 1:1-Kristallisats (Abb. 27) treten symmetriebedingt je 4 Signale für die C-Atome des 8-gliedrigen Ringes jedes Regioisomeren auf, wobei die Intensitäten entsprechender Signale sich wie 1:1 verhalten. Die Zuordnung der Signale einander entsprechender C-Atome in 127 und 128 ist unbekannt. Die Resultate werden durch eine unkorrekte Elementaranalyse diskre-

ditiiert.

4.1.4 Diazofluoren

E-CON setzte sich bei Raumtemperatur in Tagesfrist, E,Z-COD und E,E-COD bei 0°C in wenigen Minuten vollständig mit Diazofluoren zu den 1:1-Addukten 129 - 131 um. Im Gegensatz zu den Addukten des Diphenyldiazomethans sind diejenigen des Diazofluorens gut kristallisierende, farblose Verbindungen, die allerdings thermisch leicht N₂ abspalten (vgl. S. 85).



Im ¹H-NMR-Spektrum von 131 (Abb. 28) liegt das 9a-H bei δ 4.40; Das Signal zeigt eine dreifache Dublett-Aufspaltung mit Konstanten von 11.4, 7.6 und 1.6 Hz. Die Zuordnung der Kopplungen erfolgte analog zu 125 (S. 66) unter Verwendung der durch die Röntgenstrukturanalyse gefundenen Diederwinkel. Nach der KARPLUS-Gleichung⁷¹ kommt die 11.4 Hz-Kopplung der ³J_{9a,9B}, die 7.6 Hz-Kopplung der ³J_{9a,3a} und die kleinste Kopplung der ³J_{9a,9A} zu.

Röntgenstruktur-Analyse von 131

Die Kristallform von 131 (Prismen) und die problemlose Kristallisation ließen es geeignet für die Röntgenstrukturanalyse erscheinen; damit sollte indirekt das Problem der Konformation von E,E-COD gelöst werden. Die Analyse, die dankenswerterweise von Herrn Professor H. NÖTH und D. MÄNNIG ausgeführt wurde

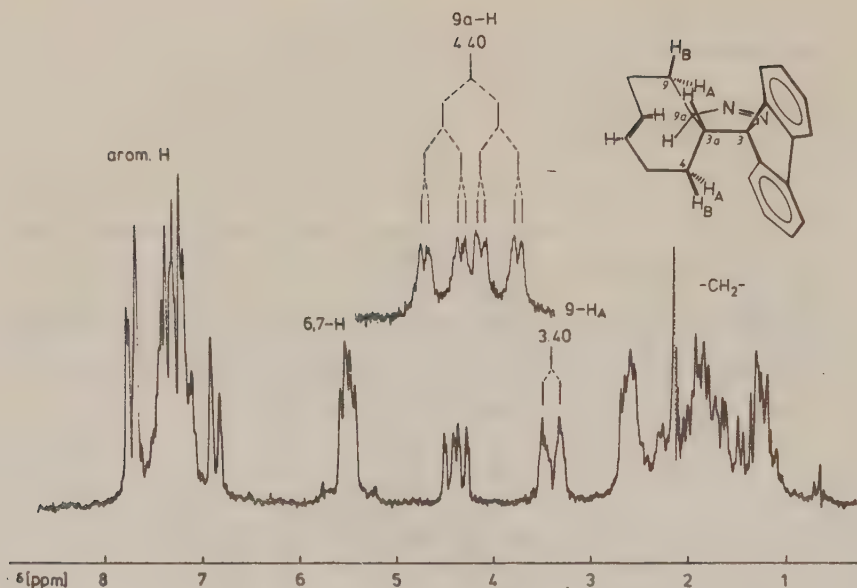


Abb. 28. ^1H -NMR-Spektrum von 131 in CDCl_3 bei 80 MHz

(Daten im Anhang), ergab eine Struktur mit acht Addukt-molekülen in einer monoklinen Elementarzelle. Die Enantiomeren sind dabei jeweils zu Paaren angeordnet (Abb. 29). Die Positionsnummerierung für die Strukturdiskussion (Abb. 30) entspricht derjenigen der Röntgenstruktur-Daten im Anhang).

Die Auswahl geeigneter Geometrieparameter für die Deformation der C=C-Doppelbindung ist bei verschiedenen Autoren nicht einheitlich. Die sowohl von ERMER⁵ als auch von DUNITZ et al.⁷² angewandte Beschreibung sei hier übernommen. Die Torsionswinkel ω sind als Diederwinkel zwischen den Ebenen C5-C6-C7, C6-C7-C8, H6-C6-C7 und C6-C7-H7 definiert (Abb. 30a) und sind nach KLYNE und PRELOG⁷³ mit einem Vorzeichen versehen. Der "Verdrillungswinkel" ϕ_D ist als arithmetisches Mittel der Torsionswinkel ω_1 und ω_2 definiert. Er beträgt hier 19.2° und ist dem Winkel

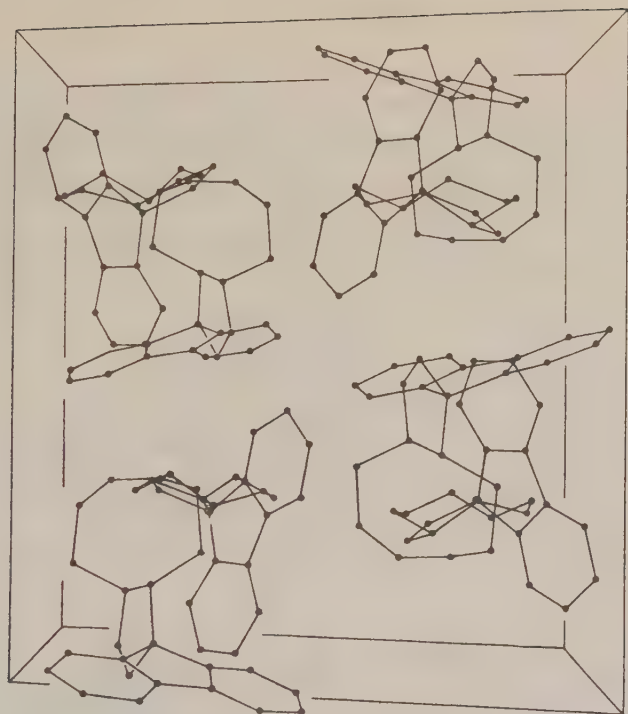


Abb. 29. Elementarzelle von rac-131 (Blickrichtung = a-Achse)

der ERMERschen Neutronenbeugungs-Analyse von E-2-Cyclooctenyl-3',5'-dinitrobenzoat (19.6°) annähernd gleich. Der Torsionswinkel ω_3 (C5-C6-C7-C8) beträgt in 131 137.8° , einer 42.8° -Abweichung von der Planarität entsprechend. Mit ω_4 (H6-C6-C7-H7) = -176.2° sind die H-Atome an der Doppelbindung um 3.8° nach der Seite des 8-gliedrigen Ringes abgelenkt; die entsprechenden Werte bei ERMER betragen 41.9° bzw. 2.8° .

Als Parameter für die out-of-plane-Deformation (χ) verwendet man die Diederwinkel zwischen den Ebenen C5-C6-C7 und H6-C6-C7 sowie C6-C7-C8 und C6-C7-H7, die sich aus den Torsionswinkeln ω berechnen lassen (Abb. 30a); man erhielt $\chi_1 = 21.9^\circ$ und $\chi_2 = 24.1^\circ$ gegenüber 20.4° und 24.3° bei ERMER.

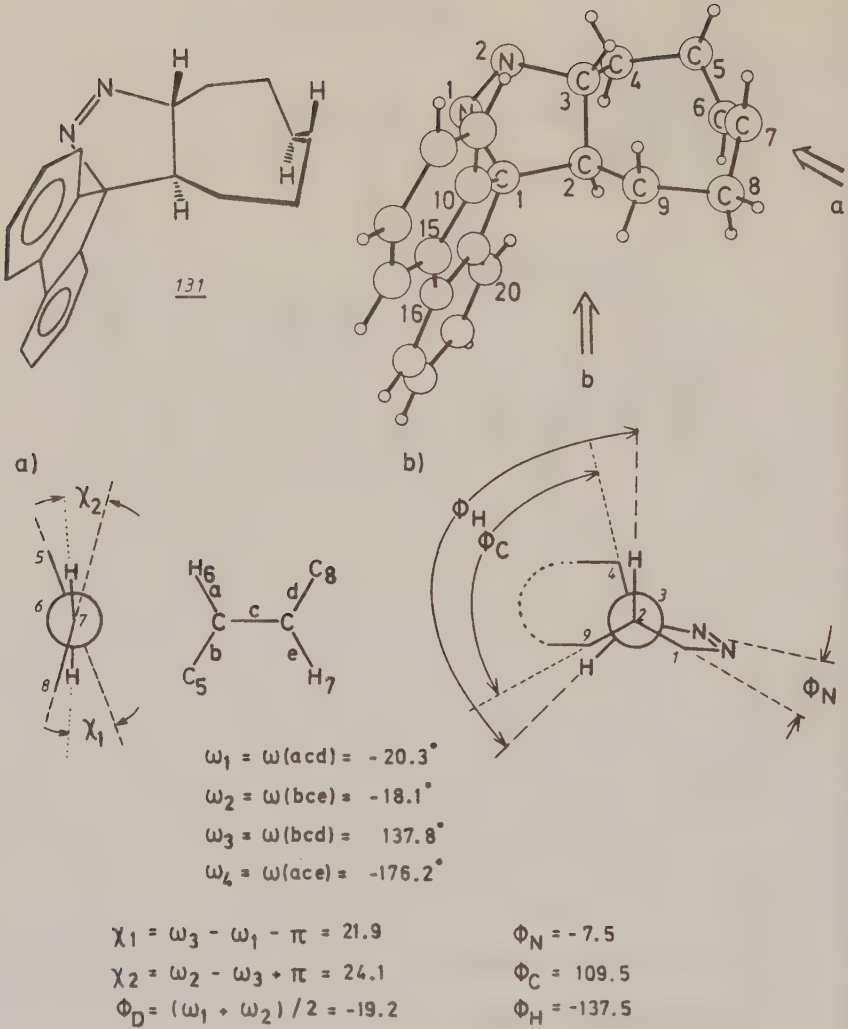
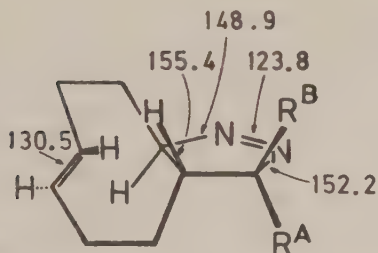
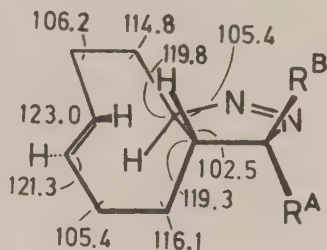


Abb. 30. Röntgenstrukturanalyse von 131 mit Newman-Projektionen
a) der olefinischen Doppelbindung
b) entlang der C2-C3-Bindung (Anellierungsstelle)

Die Strukturdaten des zweiten mit Apostroph indizierten Enantiomeren sind im Rahmen der Meßgenauigkeit weitgehend identisch ($\omega_1' = 19.7^\circ$, $\omega_2' = 15.6^\circ$, $\omega_3' = -136.3^\circ$, $\omega_4' = 171.6^\circ$, $\phi_D' = 17.7^\circ$, $\chi_1' = -24.0^\circ$, $\chi_2' = -28.1^\circ$).



Bindungslängen [pm]



-winkel [grad]

Abb. 31. Bindungslängen- und -winkel von 131

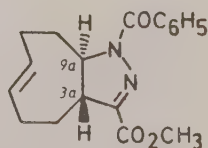
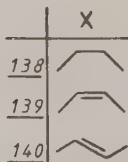
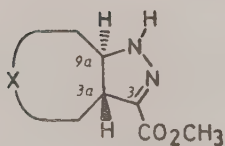
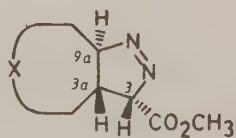
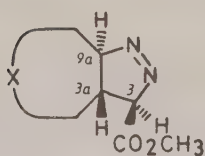
Für die Interpretation der ^1H -NMR-Spektren der Diazoalkan-Addukte sind die Diederwinkel an der Position der Ring-Anellierung von Bedeutung (Abb. 30b). Die Schenkel der 6-gliedrigen Brücke schließen einen Winkel ϕ_C von 109.5° ein. Die C3-C4- und die C2-H2-Bindung sowie die C2-C9- und die C3-H3-Bindung weichen nur um -14.1° bzw. -14.0° von der ekliptischen Konformation ab, wobei die C2-H2- und die C3-H3-Bindung $\phi_H = -137.5^\circ$ bilden; zwischen der durch den Pyrazolin-Ring verbrückten C1-C2- und der C3-N2-Bindung findet man den relativ kleinen Diederwinkel $\phi_N = -7.9^\circ$. Auch N1-C1- und C2-C3-Bindung zeigen einen kleinen Winkel von 10.5° , wodurch eine geringe Faltung des 1-Pyrazolin-Ringes angezeigt wird. Das ist deutlich weni-

ger, als die 19.7° , die DURIG et al.⁷⁰ für den Neigungswinkel der C1-C2-C3-Ebene gegen die C1-N1-N2-C3-Ebene im unsubstituierten 1-Pyrazolin fanden.

Bindungslängen und -winkel sind in Abb. 31 angegeben. Die Länge der C=C-Doppelbindung ist mit 130.5 bzw. 132.3 pm (in den beiden Molekülen der Elementarzelle) geringer als im Derivat von ERMER (133.0 pm). Die CCC-Bindungswinkel an C-2,3,4 und C-9 zeigen Aufweitung mit Werten von bis zu 120° , während die Winkel an C-5 und C-8 (105.4 bzw. 106.2°) gestaucht sind. Diese Abweichungen werden von der starren trans-ethylenischen Teilstruktur im Ring verursacht.

4.1.5 Acceptor-substituierte Diazoalkane

Nach Umsetzung von E-CON bzw. E,Z-COD mit Diazoessigsäuremethylester bei 20 bzw. 0°C erhielt PALACIOS¹³ Gemische der diastereomeren 1-Pyrazoline 132/133 bzw. 134/135, die sich in 2 Tagen bei Raumtemperatur in die 2-Pyrazoline 138 bzw. 139 umlagerten.



141

E,E-COD setzte sich bei -10°C in wenigen Stunden mit Diazoessigsäure-methylester um, wobei ein öliges Diastereomeren-Gemisch der 1-Pyrazoline 136/137 im 59:41-Verhältnis auftrat. Im ^1H -NMR-Rohspektrum erkennt man 2 Ester-Methyl-Singulets bei δ 3.68 und 3.78, sowie 2 Doppeldoublets für die 3-H bei 4.67 und 5.42. Die Hochvakuum-Destillation des 1-Pyrazolin-Gemisches erbrachte 70 % des 2-Pyrazolins 140 als farbloses Öl, das als kristallines Benzoylderivat 141 charakterisiert wurde. Im ^1H -NMR-Spektrum von 141 (Abb. 32) erkennt man 3a-H und 9a-H als Doppeldoublets bei δ 3.06 und 5.23 mit jeweils zwei gleichen Kopplungskonstanten von 10.1 bzw. 7.0 Hz sowie ein OCH_3 -Signal bei 3.80 ppm.

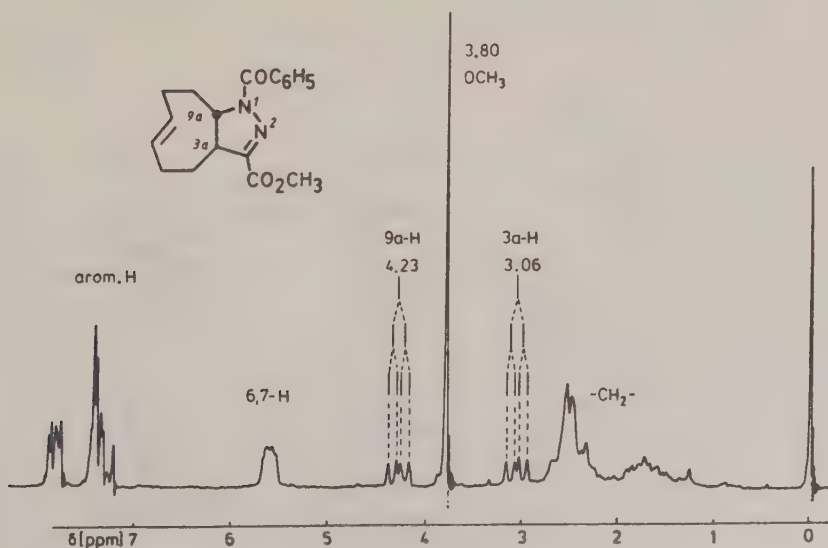
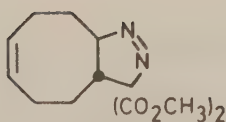
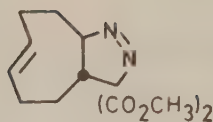


Abb. 32. ^1H -NMR-Spektrum von 141 bei 80 MHz in CDCl_3



142



143

Wie die anderen E-Cyclooctene¹³ reagiert E,E-COD bei Raumtemperatur mit Diazomalonestern zu dem stabilen, kristallinen 1-Pyrazolin 143, das im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 33) 2 OCH₃-Signale bei δ 3.78 und 3.90, sowie eine dreifache Dublett-Aufspaltung des 9a-H-Signals bei 4.25 zeigt. Die spektralen Unterschiede zum E,Z-COD-Addukt 142 von PALACIOS sind nur gering, doch verraten die ¹³C-Verschiebungen der olefinischen C-Atome von 133.4 und 135.7 durch den leichten Tieffeld-Shift gegenüber der üblichen Verschiebung von 128-130 (für cis-Cycloalkene) die Spannung im anellierten Achtring (vgl. S. 61 und Tab. 2, S. 27).

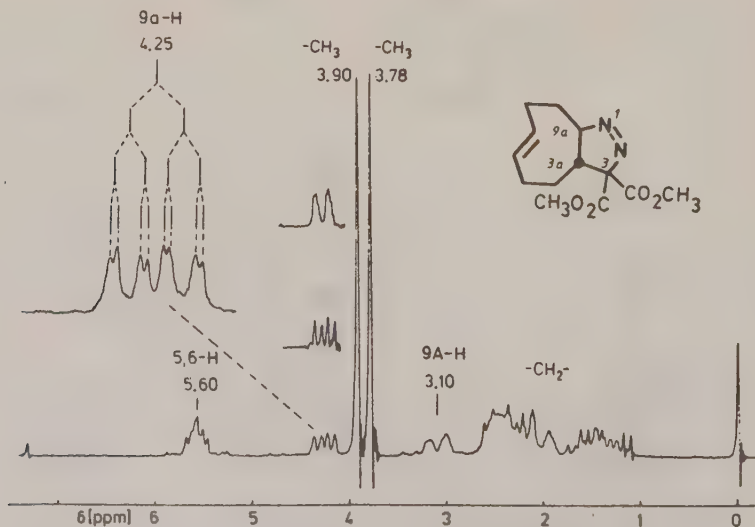
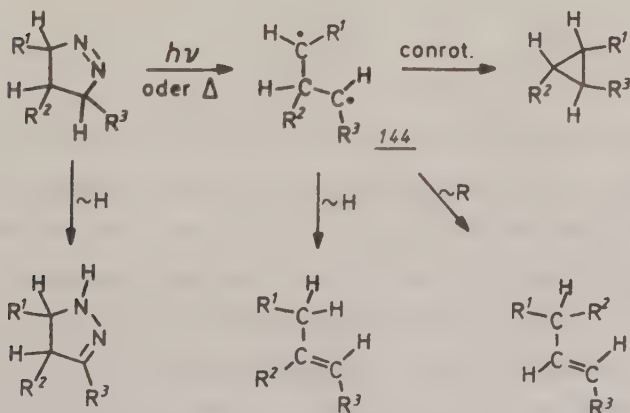


Abb. 33. ¹H-NMR-Spektrum von 143 in CDCl₃ bei 80 MHz

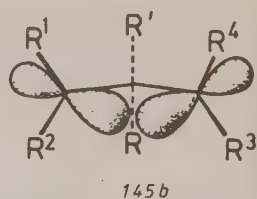
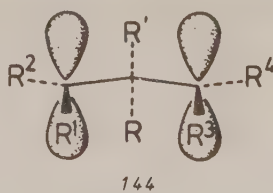
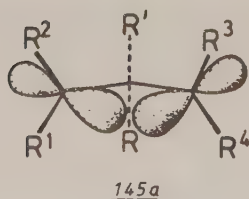
4.1.6 Zum thermischen und photochemischen Verhalten der Diazoalkan-Addukte von E-Cycloolefinen

1-Pyrazoline spalten beim Erwärmen oder Bestrahlen Stickstoff ab, wobei überwiegend Cyclopropane neben Olefinen mit H- oder Alkylwanderung beobachtet werden. Zu diesem Thema existiert eine Vielzahl von Arbeiten⁷⁴⁻⁷⁸, so daß eine umfassende Diskussion den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Hier sollen daher nur für 4,5-ringaniellierte Systeme relevante Fragen behandelt werden.

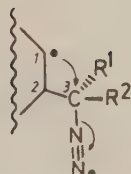
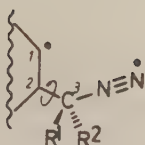
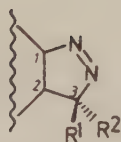
Als Zwischenstufe sowohl der thermischen als auch der photochemischen N_2 -Eliminierung aus 1-Pyrazolinen sind Trimethylene 144 in ihren unterschiedlichen Konformationen und Spinzuständen weitgehend akzeptiert⁷⁹ und durch eine Reihe von Experimenten belegt⁸⁰.



Der sterische Ablauf der Thermolyse monocyclischer 1-Pyrazoline wurde vor allem von CRAWFORD ^{77,81} an methyl-substituierten Spezies untersucht. Er fand dabei keine bzw. nur sehr geringe Stereoselektivität für die Cyclopropan-Bildung, was er mit einer Reaktion über das 0,0-Trimethylen 144 erklärte, das durch Conrotation über die 90,90-Trimethylene 145a bzw. 145b in beide Cyclopropane überzugehen vermag (vgl. Schema 5, S. 84; beide Wege mit Conrotation sind erlaubt). Die - im scheinbaren Gegensatz zum vorstehenden - hohe Stereoselektion bei der Bildung von olefinischen Nebenprodukten erklärte CRAWFORD ⁸¹ mit deren stereokontrollierter Bildung direkt aus der 0,0-Spezies 144.



Untersuchungen an bicyclischen 1-Pyrazolinen zeigten dagegen mehrfach überwiegend Inversion bei der Thermolyse und Retention bei der direkten Photolyse. Der Einbau der C-1,2-Bindung in einen Ring erschwert die - im 0,0-Trimethylen erforderliche - koplanare Einstellung der Substituenten in 1,3-Stellung; möglicherweise ist ein Ausweichen der Reaktion zu einem anderen Mechanismus die Folge. Von manchen Autoren wurden die Befunde mit einem zweistufigen Mechanismus der thermischen N₂-Abspaltung gedeutet, wie unten skizziert ⁸².



Im Falle der am meisten untersuchten Pyrazoline mit anelliertem 5-gliedrigem Ring wurde Inversion stets in der Seitenkette, nicht aber an der Anellierungs-Stelle der Ringe, gefunden. Wahrscheinliche Ursache ist die hohe Ringspannung trans-verknüpfter Bicyclo[3.1.0]hexane. Vergrößerung des anellierten Ringes vermindert diese Spannung. Wie groß ist die Ringspannung in trans-Cyclooctapyrazolinen? Gibt es eine Triebkraft für die Bildung cis-anellierter Cyclopropane bei der thermischen oder photochemischen N_2 -Abspaltung?



146



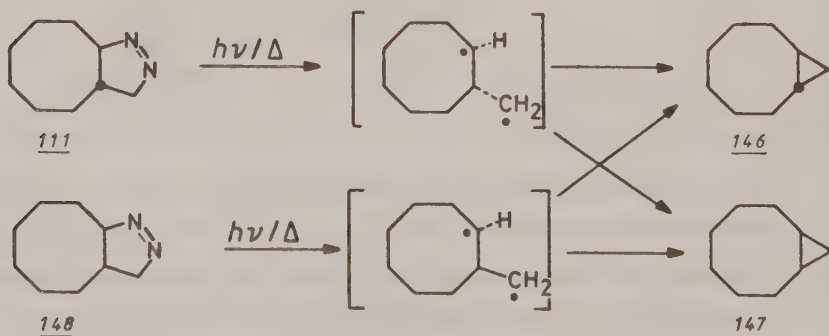
147

Der große Unterschied der Spannungsenergien von E- und Z-CON läßt die Vermutung aufkommen, daß auch in den cis- und trans-anellierten Bicyclononanen ein solcher Unterschied weiterbesteht. Messungen der Verbrennungswärmen von 146 und 147 durch WIBERG et al.⁸³ ergaben erstaunlicherweise einen Wert von nur 0.5 kcal/mol für diese Differenz. Von der Produktseite her ist daher keine ungewöhnliche Tendenz zur Durchbrechung der stereospezifischen Bildung von Cyclopropanen zu erwarten.

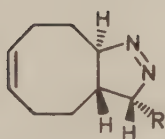
Photolysen

Während die nicht-sensibilisierte Photoreaktion bicyclischer Pyrazoline überwiegend zu Cyclopropanen mit Retention führt, wird bei Triplett-sensibilisierter Photolyse meist keine oder nur geringe Stereoselektivität beobachtet⁸², da vom Triplett-Trimethylen aus der Ringschluß nur langsam, d.h. nach Übergang in den Singulettzustand, erfolgt.

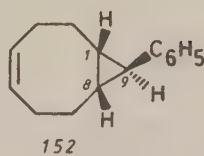
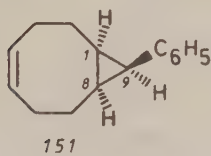
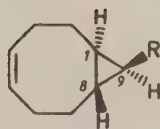
NOZAKI et al.⁶⁶ führten direkte und sensibilisierte Photolysen der Diazomethan-Addukte 111 und 148 aus und bestimmten gaschromatographisch die Produkte. Gefunden wurden, ausgehend von 111, 96 % trans-Bicyclononan 146 neben 4 % des cis-Isomeren 147; ausgehend vom cis-annellierten Pyrazolin 148 dagegen 100 % 147. Benzophenon-sensibilisierte Photolyse erbrachte ein 50:50 Gemisch mit 111, dagegen ein 7:93 Verhältnis zugunsten des cis-Bicyclononans, wenn man 148 bestrahlte.



Weitere Photolysen von Pyrazolinen mit anellierten 8-gliedrigen Ringen wurden von PALACIOS¹³ und von mir untersucht; in der Regel wurde bei diesen Versuchen nicht gezielt nach kleinen Anteilen von Mindermengenisomeren gesucht. 4,5-stündige Be-



	R	
<u>112</u>	H	<u>149</u>
<u>121</u>	C ₆ H ₅	<u>150</u>



strahlung des Diazomethan-Addukts 112 in Hexan (Quecksilber-Hochdrucklampe, Pyrex-Apparatur) erbrachte 59% des Bicyclononens 149. Das nur durch Kurzwegdestillation gereinigte Produkt wurde mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht. Ich fand 5 Signale für die C₂-symmetrische Verbindung: Bei δ 13.8 und 18.7 treten, gegenüber "normalen" Methylen-C-Atomen hochfeld-verschoben, die Signale des dreigliedrigen Ringes (C-9 und C-1,8) auf. Die vier Methylen-C des 8-Ringes (C-2,3,6,7) geben im Off-Resonance-Spektrum 2 Triplets bei 28.1 und 30.0; die beiden Olefin-C absorbieren bei 130.9. Neben diesen Signalen waren keine weiteren zu erkennen; die geschätzte Nachweisgrenze eines Isomeren betrug ca. 5 %.

Nach Bestrahlung des 3-phenyl-substituierten 121 (85 min, Hexan), isolierte man 91 % des 9-Phenyl-bicyclononans 150. Im Gegensatz zu 149 verrät hier das ¹³C-NMR-Spektrum die Art der Anellierung: es zeigt für alle C-Atome des Bicyclus unterschiedliche Verschiebungen (Tab. 8), wie es für das chirale 150, nicht aber für die cis-anellierten 151 und 152 (C_s-Symme-

Tab. 8. ^{13}C -NMR-Spektren der trans-Bicyclo[6.1.0]nonane in CDCl_3 bei 20.151 MHz
Daten von 154 und 159 aus Lit. 13



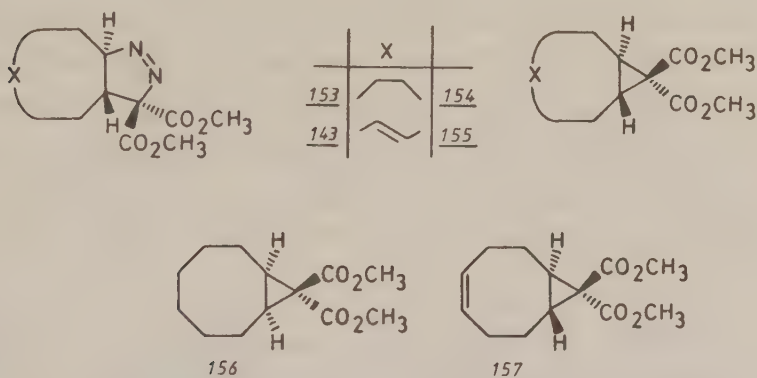
154, 159, 160

149, 150

155

Nr.	R ¹	R ²	C-9	C-1,8	C-4,5	weitere Signale
<u>149</u>	H	H	13.8 t	18.7 d	130.9 d	28.1 und 30.0 (2t, C-2,3,6,7).
<u>150</u>	H	C ₆ H ₅	31.1 d	25.7 und 26.8 2d	127.9 und 128.7 2d	25.4, 27.7, 27.9 und 29.7 (4t, C-2,3,6,7), 125.5 130.7 und 131.2 (3d, 5 arom. C), 140.5 (s, quart.C).
<u>154</u>	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	36.8 s	33.8 d	-	28.3, 28.4 und 31.3 (3t, CH ₂), 52.3 (q, 2 OCH ₃), 169.1 (s, 2 C=O).
<u>155</u>	CO ₂ CH ₃	CO ₂ CH ₃	40.8 s	35.8 d	136.7 d	33.0 und 33.3 (2t, CH ₂), 52.4 (q, 2 OCH ₃), 169.0 (s, C=O).
<u>159</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	38.2 s	30.9 d	-	23.7, 31.5 und 31.8 (3t, CH ₂), 125.8, 128.0 und 129.8 (3d, 10 arom. C), 144.2 (s, 2 quart.C).
<u>160</u>	Bip		36.9 s	40.2 d	-	29.1, 32.0 und 38.8 (3t, CH ₂), 119.7, 121.2, 125.4, und 126.1 (4d, 8 arom. H), 140.4 und 146.3 (2s, 2 quart. C).

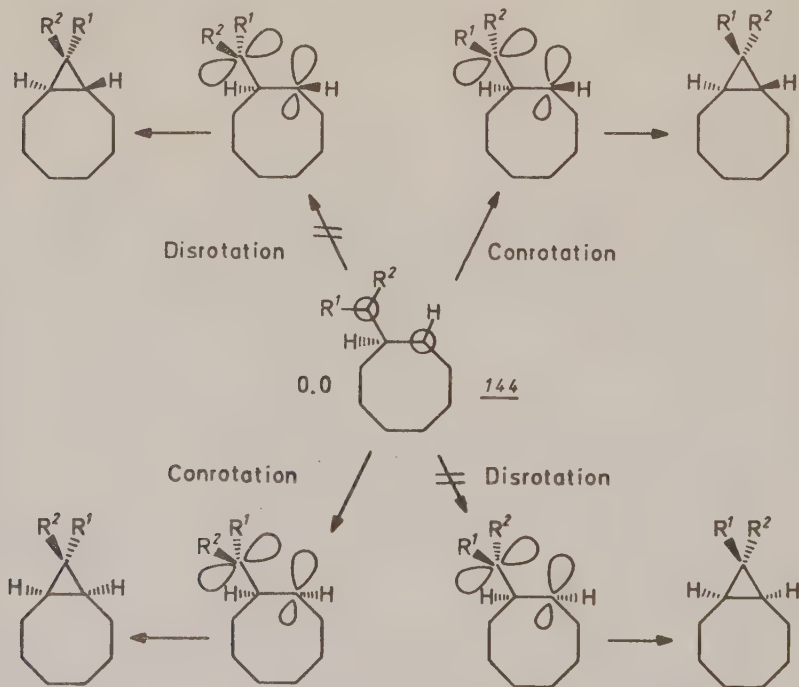
trie) zu erwarten ist. Auch hier wurden keine Signale eines Isomeren beobachtet (geschätzte Nachweisgrenze 6%).



PALACIOS bestrahlte das 3,3-Akzeptor-substituierte 153 in Benzol und erhielt 91% des trans-anellierten Bicyclononans 154. Die Art der Anellierung kommt im ^{13}C -NMR-Spektrum zum Ausdruck; nur in 154, nicht in 156 sind die Ester-Gruppen, die nur ein Signal für das Carbonyl-C und eines für die OCH_3 -Gruppe geben, identisch. Ein eigener Versuch mit dem E,E-COD-Addukt 143 ergab nach 2-stündiger Bestrahlung in Methanol 68 % 155 das ca. 12 % eines Isomeren enthielt (Intensitäts-Verhältnis entsprechender C-Atome). Die gegenüber 155 hochfeld-verschobenen Signale lassen eine Isomerisierung der E-Doppelbindung zum Z-Isomer 157 vermuten.

Die Ergebnisse der Photolysen zeigen, daß sich das Molekül im produkt-bestimmenden Schritt an die Stereochemie des Eduktes "erinnert"; in keinem Fall wurde bei direkter Photolyse der Pyrazoline das cis-anellierte Produkt oder Olefine nachgewiesen. Wie bei der Photolyse monocyclischer 1-Pyrazoline kolla-

biert das photochemisch erzeugte 90,90-Trimethylen schneller zum Cyclopropan, als Rotationen um C-C-Bindungen erfolgen können. Die Reaktion über ein 0,0-Trimethylen 144 ist auszuschließen, da hier gleichberechtigte Symmetrie-erlaubte Wege zum cis- und zum trans-anellierten Bicyclus führen (Schema 5). Eine Inversion am C-3 des Pyrazolins ließe sich selbst mit C-3 als Chiralitätszentrum nicht bestimmen, da C-9 im Produkt kein Chiralitätszentrum mehr ist.

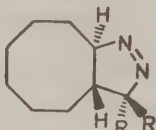
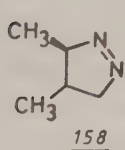


Schema 5. Wege vom 0,0-Trimethylen 144 zu Cyclopropanen; nur Reaktionen mit Conrotation sind Symmetrie-erlaubt

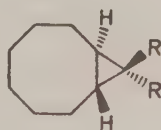
Thermolysereaktionen

Die Thermolysen der Diazomethan- und Phenylldiazomethan-Addukte an E-CON und E,Z-COD benötigten hohe Temperaturen. Das Diazomethan-Addukt 112 wurde 5 Stunden bei 260°C (Bad) rückflußgekocht, ohne daß Stickstoffentwicklung oder Umlagerung eintrat. Während trans-3,4-Dimethyl-1-pyrazolin 158 sich in der Gasphase bereits bei 205°C zersetzt⁸¹, benötigt 111 über 300°C.

NOZAKI et al.⁶⁶ führten die Thermolysen im Injektorblock des Gaschromatographen bei 310°C durch, während in eigenen Versuchen erst ab 360°C Zersetzung gefunden wurde. Sehr erstaunlich sind die von NOZAKI gefundenen Produktverteilungen bei Thermolysen von 111 und 148 (S. 80): Während 148 cis- und trans-Bicyclononan, sowie Olefine im Verhältnis 46:5:49 ergab, fand er mit 111 100 % trans-Bicyclononan!



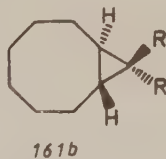
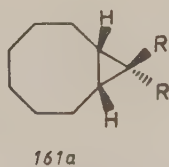
	R	
<u>111</u>	H	<u>146</u>
<u>123</u>	C ₆ H ₅	<u>159</u>
<u>129</u>	Biph.	<u>160</u>



Das Phenylldiazomethan-Addukt 121 zersetzte sich erst bei 200°C in Diethylenglykol, wobei Folgereaktionen zu unlöslichem schwarzem Teer führten und die N₂-Abspaltung unvollständig blieb.

Thermolysen diarylsubstituierter 1-Pyrazoline gingen leichter vonstatten; bereits bei 120°C erfolgte die N₂-Abspaltung aus

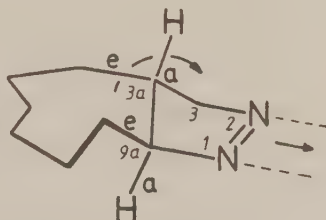
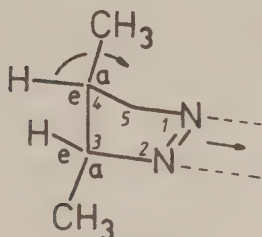
den Diphenyldiazomethan- und Diazofluoren-Addukten. PALACIOS¹³ erhitzte 123 3 Stunden im Vakuum und erhielt 90 % des Bicyclononans 159. Mit 129 erhielt ich bereits nach 2 Stunden in siedendem Toluol 96 % 160 als farblose Kuben, die bei 143-144°C unter Zersetzung schmolzen.



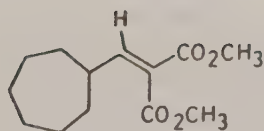
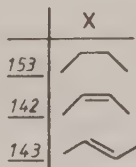
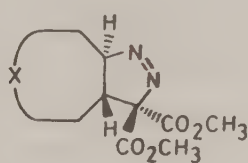
Die in hohen Ausbeuten gebildeten Bicyclo[6.1.0]nonane sind trans-anelliert, wie aus den NMR-Spektren durch Symmetrieüberlegungen folgt. In cis-angegliederten Bicyclen 161a mit C_s -Symmetrie befinden sich die 9,9-Substituenten R in der Symmetrieebene syn oder anti zum 8-gliedrigen Ring und sollten daher verschieden sein. Bei den C_2 -symmetrischen trans-Bicyclononenen 161b resultieren dagegen identische Verschiebungen für die 9,9-Substituenten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von z.B. 160 erkennt man nur 6 Signale für 12 aromatische C des Fluorengerüsts, sowie 3 Signale für die 8 Achtring-C (zwei Signale fallen zusammen).

Was ist der Grund für die erschwerte Thermolyse der Diazoalkan-Addukte? CRAWFORD⁷⁷ untersuchte den Einfluß von 4-Substituenten in Pyrazolinen auf deren Thermolysegeschwindigkeit und fand, daß eine Methylgruppe keinen Einfluß ausübt, während deren zwei die Zersetzungstemperatur um ca. 50°C erhöhten. Er deutete dies mit einer sterischen Hinderung des N_2 -Austritts, der aus der Envelope-Konformation, mit C-4 aus der Ringebene heraustretend, erfolgt und direkt zum O,O-Trimethylen führt.

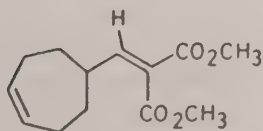
Ein solcher Einfluß, so fragwürdig er erscheint, kann von dem kleinen 3a-H in den Cyclooctapyrazolinen nicht erwartet werden.



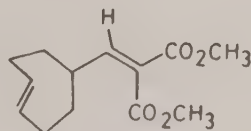
Beim Übergang des Pyrazolin in das O,O-Trimethylen findet an den Zentren C-3 und C-9a eine Umhybridisierung von sp^3 nach sp^2 statt; diese erfordert Drehungen um die 3-3a- sowie 3a-9a-Bindung. Der anellierte 8-gliedrige Ring versteift letztere Bindung und erschwert die Umhybridisierung am Zentrum 9a, da dies mit Spannungsmehrung im 8-gliedrigen Ring verbunden ist. Möglicherweise kommt ein konkurrierender Reaktionsweg - ein zweistufiger Mechanismus mit Spaltung der C-N-Bindungen nacheinander oder ein Weg über das 90,90-Trimethylen - zum Zug.



162



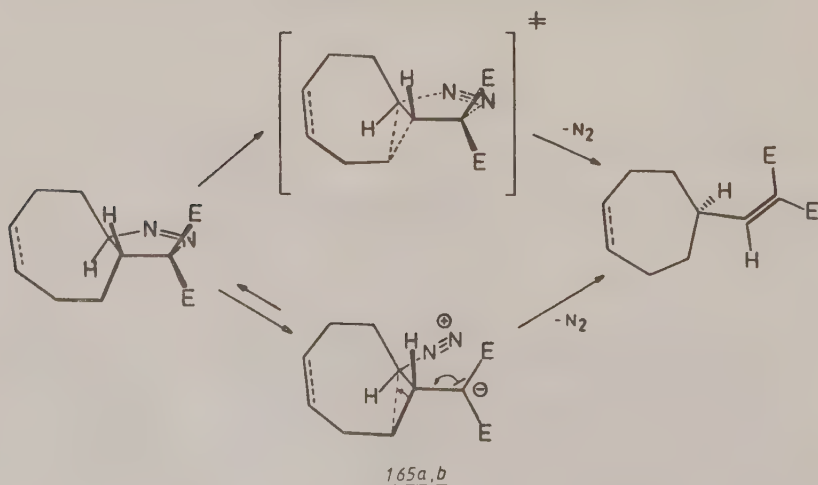
163



164

Eine andere Stabilisierung der Trimethylen-Zwischenstufe trat bei der Thermolyse der Diazomalonester-Addukte 142, 143 und 153 auf. Während PALACIOS bei der Photolyse von 153 das trans-anelierte Bicyclononan 154 fand, beobachtete er beim Erwärmen auf 60°C quantitativ Ringverengung zum Cycloheptanyl-methylenmalonsäure-dimethylester (162); mit dem E,Z-COD-Addukt 142 trat das entsprechende 4,5-ungesättigte Produkt 163 auf.

Würde die gleiche Reaktion das E,E-COD-Addukt 143 in das trans-Cyclohepten 164, eine hochgespannte Spezies ⁸⁴ überführen? Erst bei 130°C in Xylol kam es zur Stickstoff-Abgabe, wobei 38 % des trans-Bicyclononens 155 (S. 83) neben 38 % eines nicht näher spezifizierten Olefingemisches erhalten wurden. Damit weicht 143 der hohen Spannung des E-Cycloheptens aus. Der große Geschwindigkeitsunterschied in der N₂-Abgabe aus 142 und 143 ist nicht mit der Annahme vereinbar, daß die Bildung gleichartiger Trimethylen-Zwischenstufen der geschwindigkeitsbestimmende



Schritt beider Reaktionen sei. Es ist wenig wahrscheinlich, daß die Einführung einer E-Doppelbindung in den 8-gliedrigen Ring so großen Einfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit des Trimethylens hat. Zwei Deutungsmöglichkeiten für die rasche Reaktion von 142 und 153 bietet das obige Schema.

a) In einer konzentrierten Reaktion unter Nachbargruppen-Beteiligung des trans-anellierten Achtrings bildet sich das Produkt direkt aus dem 1-Pyrazolin, ohne daß eine Zwischenstufe durchlaufen würde. Die Envelope-Konformation von 142 und 153 mit der 6-C-Brücke in diäquatorialer Position begünstigt dabei die gleichzeitig mit dem N_2 -Verlust stattfindende Alkylwanderung, wobei der Energiegewinn durch Konjugation der Doppelbindung mit den Estergruppen zur thermodynamischen Triebkraft beiträgt.

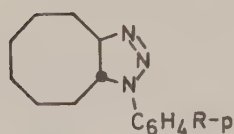
b) In einem vorgelagerten Gleichgewicht bildet sich das Diazoniumbetain 165a,b, das im Falle von 153 und 142 den Stickstoff unter gleichzeitiger Alkylverschiebung verliert, während 143, dem dieser Weg versperrt ist, denjenigen über das Trimethylen wählt. Auch 143 steht der Weg zum Diazonium-Zwitterion offen; erst die Annahme eines sich rasch einstellenden Gleichgewichts zwischen 1-Pyrazolin und Zwitterion vermag die Geschwindigkeitsphänomene zu erklären. Für die Ringverengung gibt es viele Analogien in der Chemie aliphatischer Diazoniumionen.

4.2 Umsetzungen mit Aziden

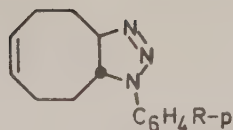
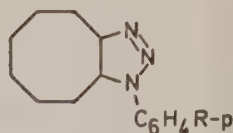
4.2.1 Arylazide

Die Reaktivität gegenüber Phenylazid wurde bereits von ALDER und STEIN ⁸⁵ als diagnostisches Kriterium für die winkelgespannte Doppelbindung des Bicyclo[2.2.1]hepten-Typs benutzt.

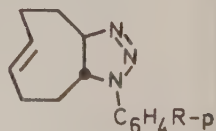
Norbornen nimmt Phenylazid 5700-mal rascher auf als Cyclohexen ⁸⁶. E-CON und E,Z-COD reagierten mit Phenylazid nach ZIEGLER et al. ³² um vieles rascher als höhere Homologe oder die entsprechenden Z-Olefine. Die 4-Nitro-phenylazid-Addukte 167, 171 und 174 wurden bereits von PALACIOS ¹³ erhalten. Von mir wurden die Reaktionen mit dem E,E-COD untersucht und die Triazoline 177-180 dargestellt. Darüberhinaus wurden die p-Tolylazid- und p-Methoxyphenylazid-Addukte der nachstehenden Übersicht bereitet.



<u>166</u>	R = H	<u>170</u>
<u>167</u>	NO ₂	<u>171</u>
<u>168</u>	CH ₃	<u>172</u>
<u>169</u>	OCH ₃	



<u>173</u>	R = H	<u>177</u>
<u>174</u>	NO ₂	<u>178</u>
<u>175</u>	CH ₃	
<u>176</u>	OCH ₃	



Während die trans-Olefine bei 0°C in Sekundenschnelle reagierten, bedurften die Additionen der Arylazide an Z-CON mehrwöchiger Reaktionszeiten bei 40°C; eine Umsetzung des noch reaktionsträgeren Z,Z-COD wurde nicht erzielt. Die Addukte sind mit Ausnahme von 169 durchweg kristalline Verbindungen, die sich bei Raumtemperatur auch im Dunkeln langsam zersetzen. Thermolyse und Photolyse führen überwiegend zu Aziridinen ⁶⁵.

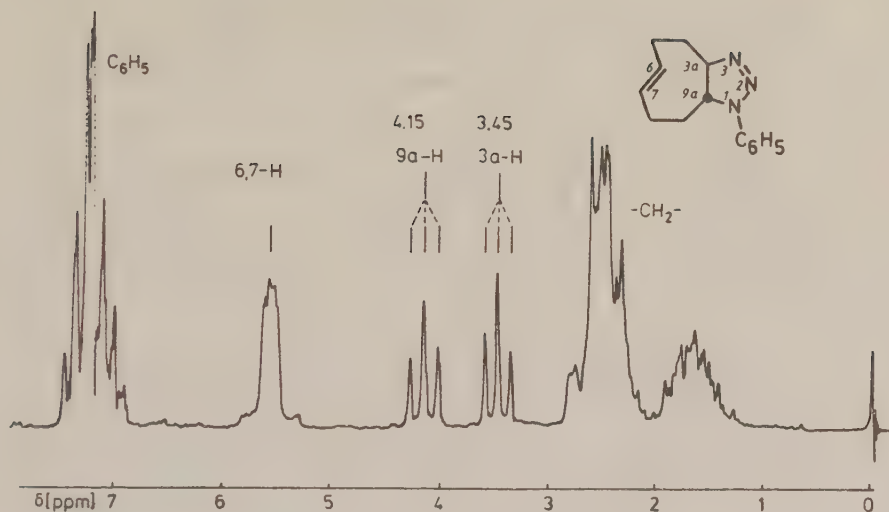
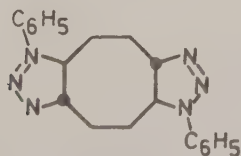
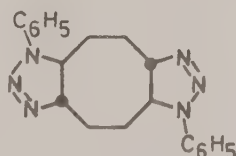


Abb. 34. ^1H -NMR-Spektrum von 177 in CDCl_3 bei 80 MHz

Als man E,E-COD mit 1 Äquiv. Phenylazid umsetzte, gelangte man zu 87 % des Monoaddukts 177; mit der ersten Cycloaddition nimmt also die Reaktionsbereitschaft der zweiten Doppelbindung ab. Natürlich nahm 177, wenn angeboten, ein zweites Äquiv. Phenylazid auf unter Bildung der regioisomeren Bisaddukte 179 und 180 (73 %). Eine Trennung der zusammen kristallisierenden Bisaddukte wurde nicht versucht.



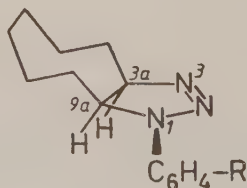
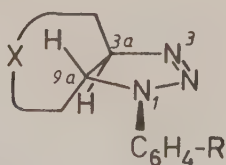
179



180

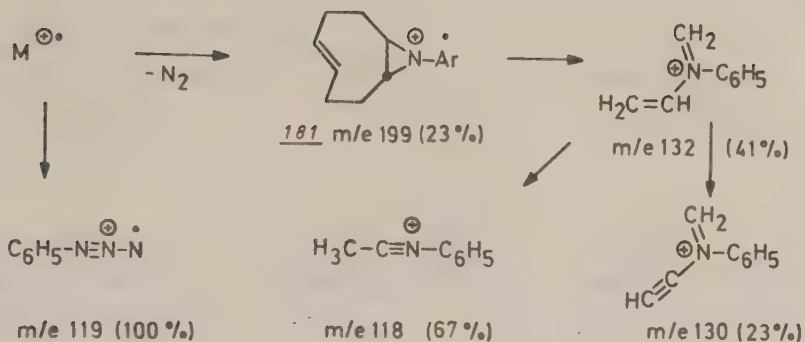
Das ^1H -NMR-Spektrum von 177 (Abb. 34), charakteristisch für alle Arylazid-Addukte an E-Cyclooctene, zeigt die Methin-H bei δ 3.45 (9a-H) bzw. 4.15 (3a-H) als verbreiterte Triplets, je zwei Kopplungskonstanten von ≈ 10 Hz und einer dritten, nicht aufgelösten, entsprechend. Tab. 9 gibt eine Übersicht über die ^1H -NMR-Verschiebungen der Anellierungs-Positionen der Addukte. Man beobachtet in den cis-anellierten Triazolininen 170 - 172 ein Zusammenfallen der Signale für die 3a- und 9a-H zu einem Multi-plett, während in den trans-anellierten (wie z.B. 177) Verschiebungsunterschiede von 0.65 - 0.84 ppm auftreten.

Tab. 9. ^1H -NMR-Verschiebungen der Arylazid-Addukte in CDCl_3 bei 80 bzw. 60 MHz



	R	3a-H	9a-H
<u>166</u>	H	4.20 mc	3.55 mc
<u>167</u>	NO_2	4.49 mc	3.71 mc
<u>168</u>	CH_3	4.28 mc	3.60 mc
<u>169</u>	OCH_3	4.20 mc	3.53 mc
<u>173</u>	H	4.36 mc	3.62 mc
<u>174</u>	NO_2	4.59 mc	3.75 mc
<u>175</u>	CH_3	4.42 mc	3.67 mc
<u>176</u>	OCH_3	4.20 mc	3.53 mc
<u>177</u>	H	4.15 t	3.45 t
<u>178</u>	NO_2	4.35 t	3.53 t

	R	3a-H und 9a-H
<u>170</u>	H	4.00 mc
<u>171</u>	NO_2	4.18 mc
<u>172</u>	CH_3	4.10 mc



Im Massenspektrum von 177 tritt kein Molekülpeak auf, sondern das um N_2 ärmere Fragment zeigt den höchsten m/e -Wert; möglicherweise handelt es sich um das Aziridin- oder ein ringgeöffnetes Radikalkation 181. Auch die Rückspaltung zum Azid-Radikalkation scheint eine günstige Fragmentierung zu sein, tritt dieses doch als Basispeak auf; man vermißt allerdings das C_8H_{12} -Radikalkation. Folgeprodukte der genannten Fragmente bestimmen das restliche Spektrum.

Die isomeren Bisaddukte 179 und 180 des E,E-COD mit Phenylazid kristallisierten zusammen in farblosen Nadeln mit Schmp. 169 - 170°C, ohne daß eine Trennung zu erreichen war. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt 4 Signale für die Methylen-C des 8-gliedrigen Ringes (Abb. 35). Jedes Bisaddukt - beide zeigen C_2 -Symmetrie - besitzt 2 Paare chemisch äquivalenter CH_2 -Gruppen, gibt also nur zu 2 Methylen-Signalen Anlaß. Die 4 Signale im Spektrum deuten auf ein Gemisch der Regioisomeren. Von den übrigen Signalen ist als einziges das der C-5a,10a (179) oder C-8a,10a (180) aufgespalten. Die unterschiedlichen Integralverhältnisse

der Signale und die fehlende Grundlage für die Zuordnung zu den Isomeren lassen keine Aussage über das Isomerenverhältnis im Kristall zu.

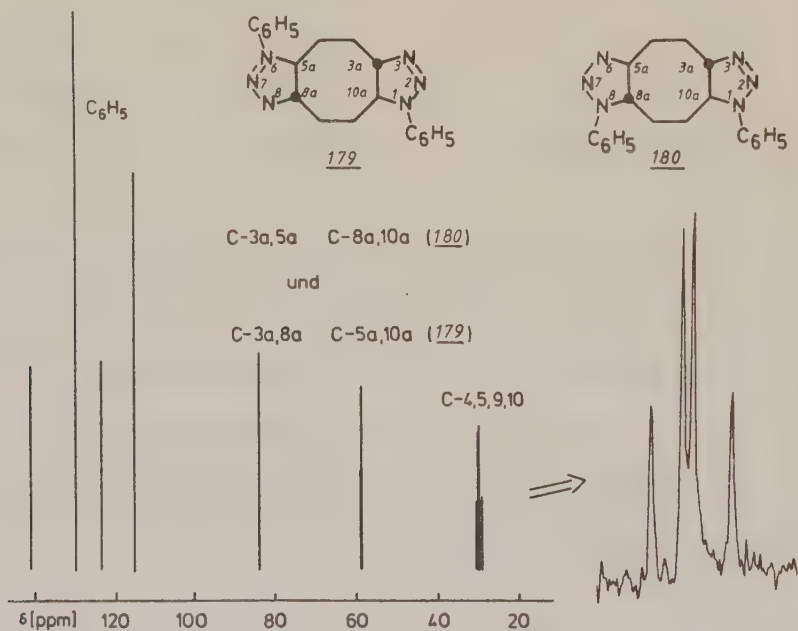
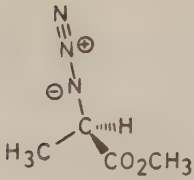


Abb. 35. ^{13}C -NMR-Spektrum von 179/180 in CDCl_3 bei 20.151 MHz, rauschentkoppelt

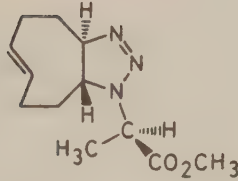
4.2.2. (R)-2-Azido-propionsäuremethylester (57)

Der chirale (R)-2-Azidopropionsäuremethylester (57) (Darstellung siehe S. 145) reagierte mit rac. E,E-COD bei 0°C und ergab nach Hochvakuum-Destillation ein farbloses, flüssiges Diastereomeren-Gemisch der 1:1-Addukte 182 und 183.

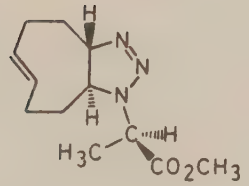
Eine Trennung der Isomeren gelang wegen deren Empfindlichkeit gegenüber den gängigen Adsorbentien nicht; man beobachtete



57



182



183

spontane N_2 -Entwicklung beim Kontakt mit dem Absorbens. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 36) zeigt bei δ 1.51 und 1.73 zwei verschiedene C-Methylgruppen, die durch Kopplung mit dem 2'-H jeweils

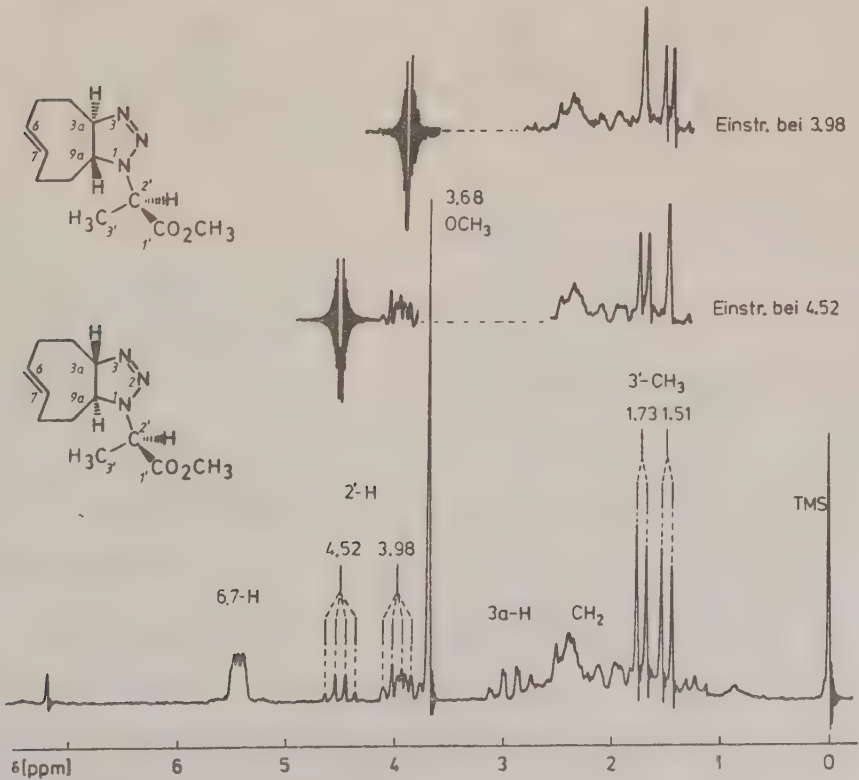
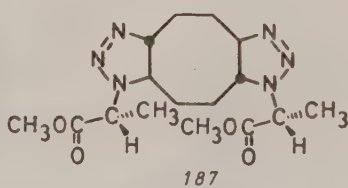
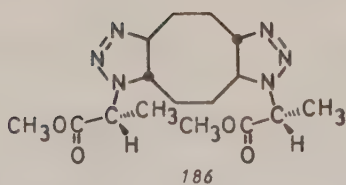
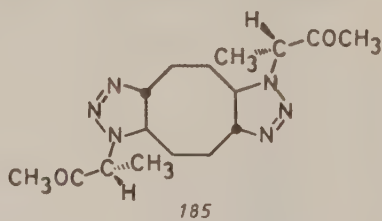
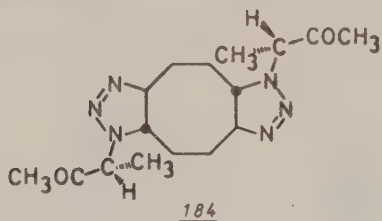


Abb. 36. ^1H -NMR-Spektrum von 182/183 in $CDCl_3$ bei 80 MHz mit Doppelresonanz-Experimenten

in Dubletts aufgespalten sind; die Kopplungspartner 2'-H treten bei 3.98 und 4.52 als Quartetts auf.

Doppelresonanzexperimente belegten die Zusammengehörigkeit der Signale: Einstrahlung bei δ 4.52 führte zu einem Singulett für die CH_3 -Gruppe bei 1.51, ohne das zweite Dublett zu beeinflussen und Einstrahlung bei 3.98 ppm brachte das korrespondierende Resultat.



Die "twist"-Konformation des E,E-COD sollte, wie auf S. 30 erläutert, mit dem chiralen Azid zu vier verschiedenen Bisaddukten 184-187, jeweils ein Diastereomeren-Paar von zwei Regioisomeren, führen; 184 - 187 besitzen C_2 -Symmetrie. Die Umsetzung der 1:1-Addukte 182/183 mit weiterem Azid 57 ergab ein kristallines Isomerengemisch. Durch fraktionierte Kristallisation wurden 2 Anteile mit scharfen Schmelzpunkten bei 147°C (Zers.) und $113-114^\circ\text{C}$ mit 75 % Gesamtausbeute gefunden. Wie in einigen Fällen bei regioisomeren Bisaddukten tritt hier das Phänomen der 1:1-Kristallisation der diastereomeren 2:1-Addukte

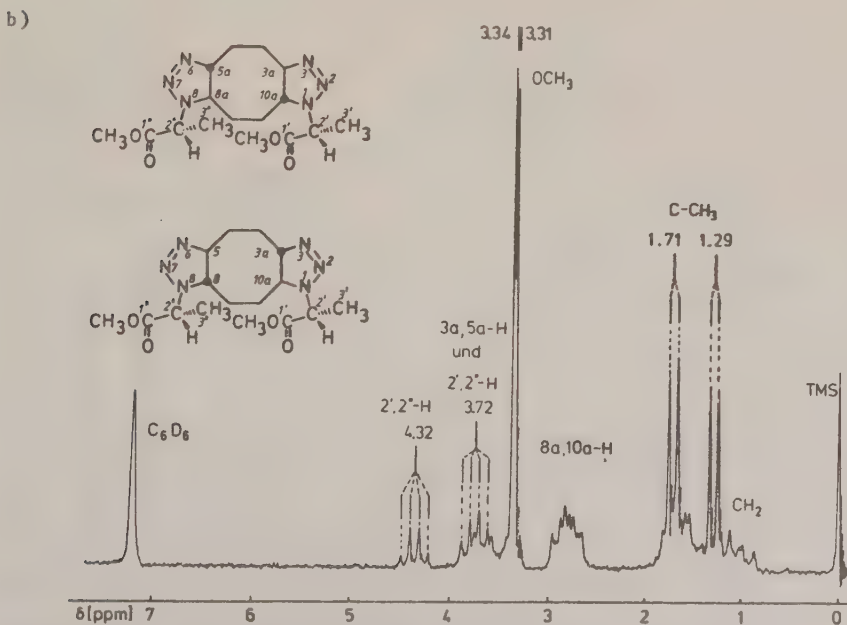
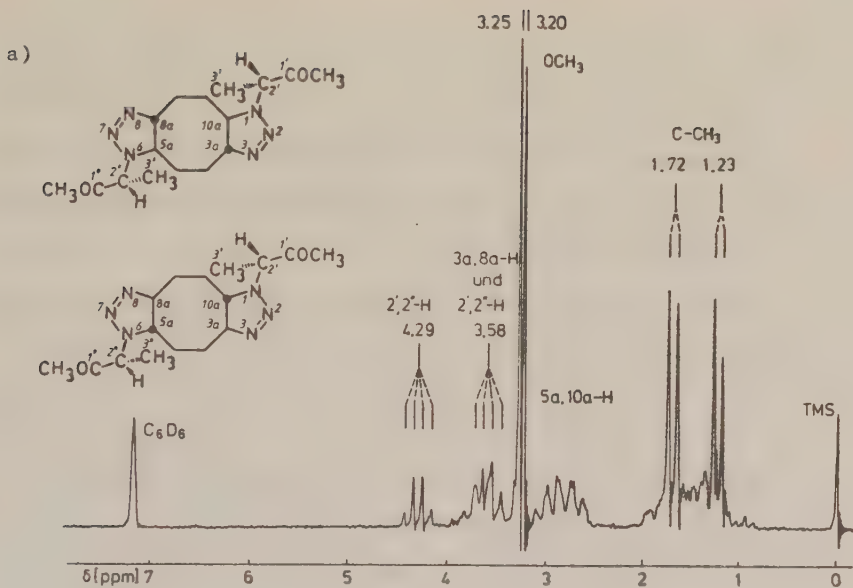


Abb. 37. ¹H-NMR-Spektren der Bisaddukte bei 80 MHz in C₆D₆:
a) Schmp. 147 (Zers.) b) Schmp. 113 - 114°C

des E,E-COD, hier gleich bei beiden Paaren, auf. Da mir keine Zuordnung der 4 Isomeren möglich ist, seien für die Diskussion willkürlich dem bei 147°C schmelzenden 1:1-Kristallisat das Diastereomeren-Paar 184 und 185, dem bei 113 - 114°C schmelzenden 186/187 zugeordnet.

In den ^1H -NMR-Spektren (Abb. 37) erkennt man je zwei Ester- CH_3 -Singulets und zwei $3'\text{-CH}_3$ -Signale bei δ 1.23/1.72 bzw. 1.29/1.71 als Dubletts. Auch zeigen sich je zwei Quartetts für die $2'\text{-H}$ mit Verschiebungsdifferenzen von 0.7 und 0.5 ppm. Das Spektrum des Rohgemisches vor der Trennung entspricht der Summe dieser beiden Spektren der isolierten Fraktionen. Die Höhe der Methylsignale legt ein 1:1-Verhältnis im Rohgemisch nahe; eine

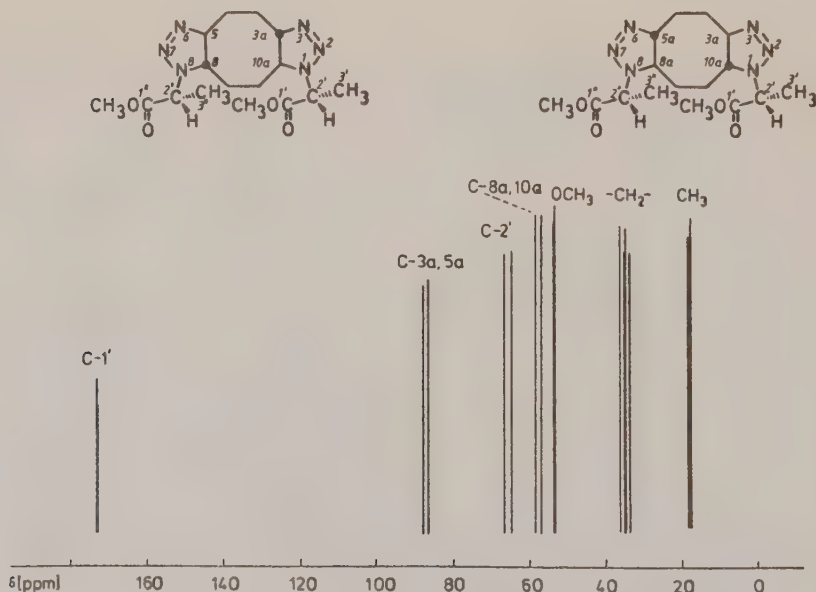
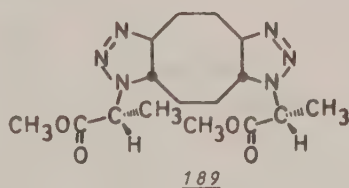
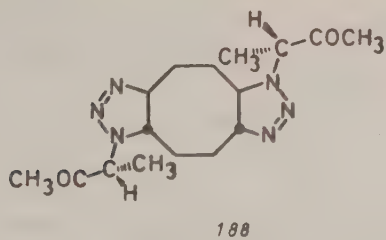


Abb. 38. ^{13}C -NMR-Spektrum zweier Bisaddukte (Kristallfraktion mit Schmp. 113 - 114°C in CDCl_3 bei 20.151 MHz

zusätzliche Komponente scheint in der Mutterlauge nicht vorhanden zu sein.

Die ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen die Befunde aus den Protonenspektren: Beide Fraktionen zeigen jeweils 16 Signale und geben sich so als Mischkristalle je zweier C_2 -symmetrischer 2:1-Addukte zu erkennen. In Abb. 37 (Schmp. $113 - 114^\circ\text{C}$) findet man bei δ 172.04 und 171.98 2 Carbonyl-C, worauf 3 Paare von Dubletts bei 86.5/85.1, 65.3/63.4 und 57.0/55.7 folgen, die den 2'-C und den Ringanellierungs-Positionen zuzuordnen sind. Die Ergebnisse bei der Überführung von E,E-COD in 2:1-Addukte mit chiralem Azid führten ebensowenig wie diejenigen mit einem chiralen Nitriloxid (S. 108) zu einem zusätzlichen Beweis für die "twist"-Konformation des Olefin. Der Nachweis ist auf die zumindest teilweise Trennung der 1:1-Gemische der Regioisomeren angewiesen.



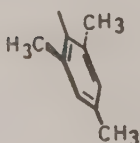
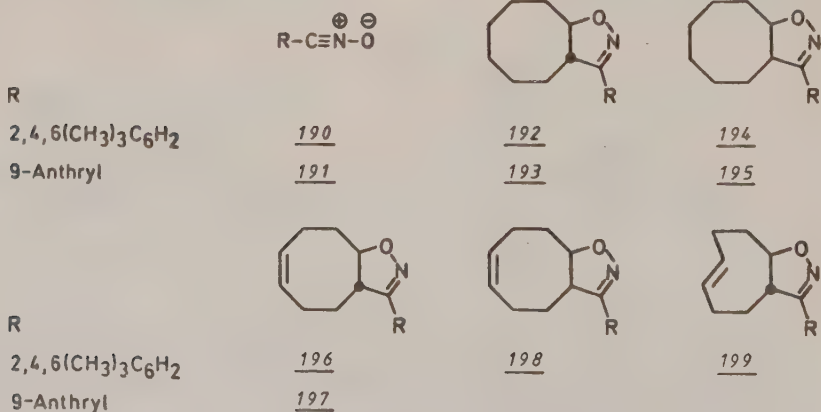
Die NMR-Spektren lassen sowohl die Deutung der kristallisierten Spezies als isomerenfreie Reinverbindungen der asymmetrischen Regioisomeren 188 und 189 als auch deren Deutung als zwei 1:1-Paare von Diastereomeren (184/185 bzw. 186/187) mit C_2 -Symmetrie zu. Die ungewöhnliche 1:1-Kristallisation von Diastereomeren beeinträchtigt sogar die Interpretation als Bisaddukte der

Twist-Konformation, obwohl diese oben schon bewiesen wurde. Die Bisaddukte 188 und 189 der Sessel-Konformation des E,E-COD würden diese belastende Zusatzhypothese nicht benötigen.

4.3. Umsetzungen mit Nitriloxiden

4.3.1. Aromatische Nitriloxide

Die Nitriloxide 190 und 191 sind 1,3-Dipole vom Sustmann-Typ II¹⁴, d.h. die Wechselwirkung beider Grenzorbitale von Dipol und Dipolarophil ist im Übergangszustand der Reaktion von Bedeutung. Donor- wie Akzeptor-Substitution des Dipolarophils bewirken daher Reaktionsbeschleunigung, während unsubstituierte Olefine reaktionsträger sind ⁸⁷. Die hohe Reaktivität der E-Cycloolefine, die bereits von BIANCHI et. al.⁸⁸ am E-CON gezeigt wurde, bestätigt erneut das "untypische" Reaktionsver-



halten der gespannten Olefine, verglichen mit demjenigen der weniger gespannten Isomeren. Die Addukte von E- und Z-CON mit 190 wurden nach 30 Minuten bzw. mehreren Tagen Reaktionszeit bei Raumtemperatur erhalten ⁸⁸.

2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid (190), das wegen seiner Lagerbeständigkeit gewählt wurde, reagierte bei 0°C mit E,Z-COD beim 1:1-Einsatz vollständig zum trans-anellierten Isoxazolin 196, das als farbloses Harz erhalten wurde. Z,Z-COD in hoher Konzentration trat mit 190 in 20 Tagen zu 89 % 198 zusammen. Die analoge Umsetzung mit E,E-COD im 1:1-Verhältnis ergab 88 % des 1:1-Addukts 199 als farblose Kuben mit Schmp. 100 - 101°C. Das

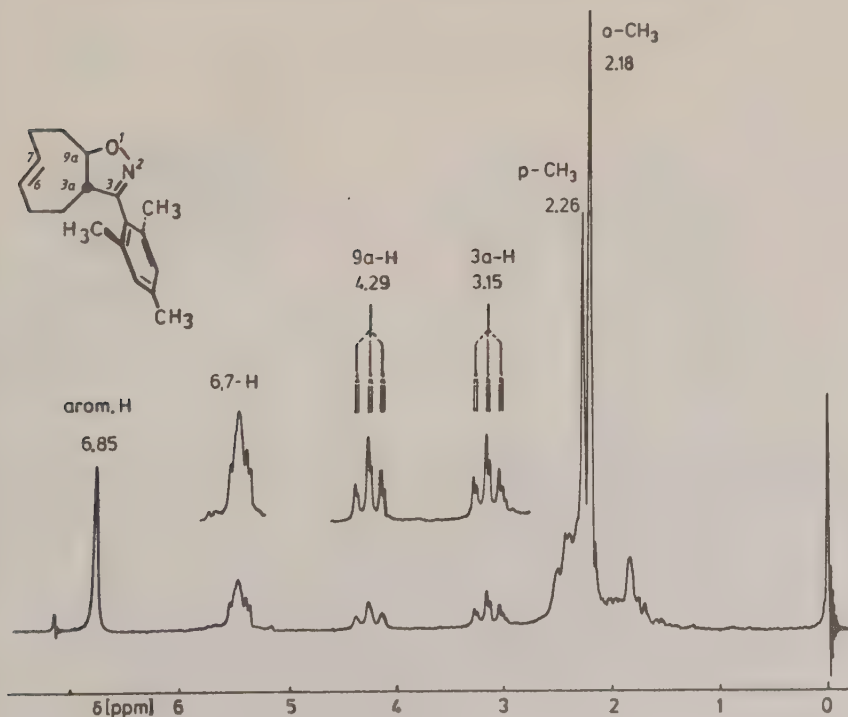
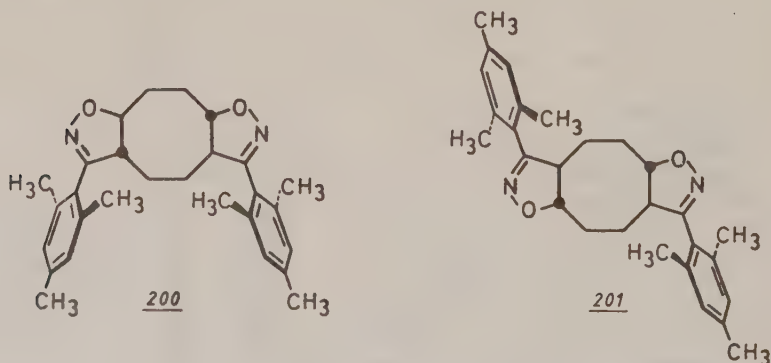


Abb. 39. ¹H-NMR-Spektrum von 199 bei 80 MHz in CDCl₃

^1H -NMR-Spektrum von 199 (Abb. 39) zeigt die E-Doppelbindung um δ 5.5 als Multipllett und die Methin-H der Ringverknüpfungs-Positionen bei 3.15 und 4.29 je als Doppel-Triplett mit $J \approx 3$ und $J \approx 10$ Hz. Die Unterschiede zu den Spektren der anderen Addukte des Nitriloxids 190 sind geringfügig.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von 199 erkennt man kein weiteres Isomeres, sodaß man mit stereospezifischem Ablauf der Cycloaddition rechnen darf; natürlich liegt 199 als Enantiomeren-Paar vor. Das Monoaddukt zeigt die Ringverknüpfungspositionen C-3a und C-9a bei δ 59.9 und 90.5, die C-Atome der trans-Doppelbindung bei 133.8 und 135.9; Werte, die für E-Cyclooctene charakteristisch sind (vgl. S. 61).



Umsetzung des Monoaddukts 199 mit weiterem Nitriloxid lieferte zu 73 % 2 regioisomere 2:1-Addukte, erwartungsgemäß annähernd im 1:1-Verhältnis; der starre Bau des 1:1-Adduktes 199 läßt kaum einen dirigierenden Einfluß des zuerst eingetretenen Restes erwarten, da er auf der anderen Seite des Moleküls liegt.

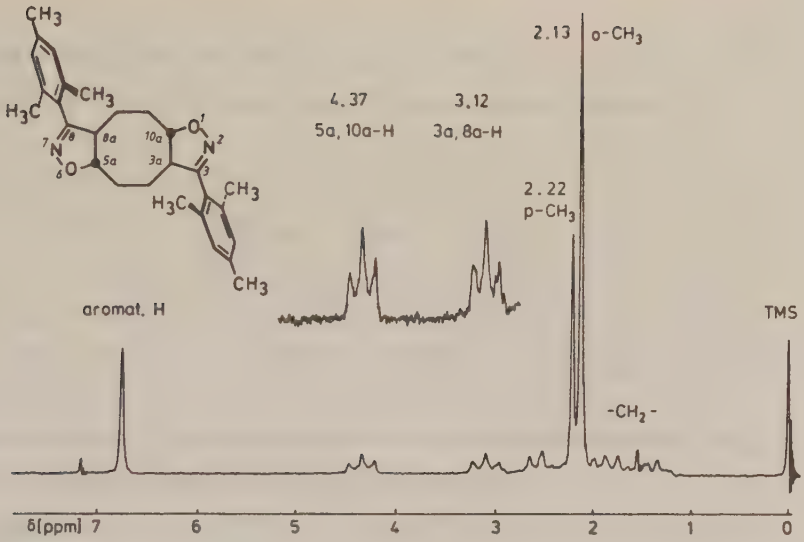


Abb. 40. ¹H-NMR-Spektrum von **200** bei 80 MHz in CDCl₃

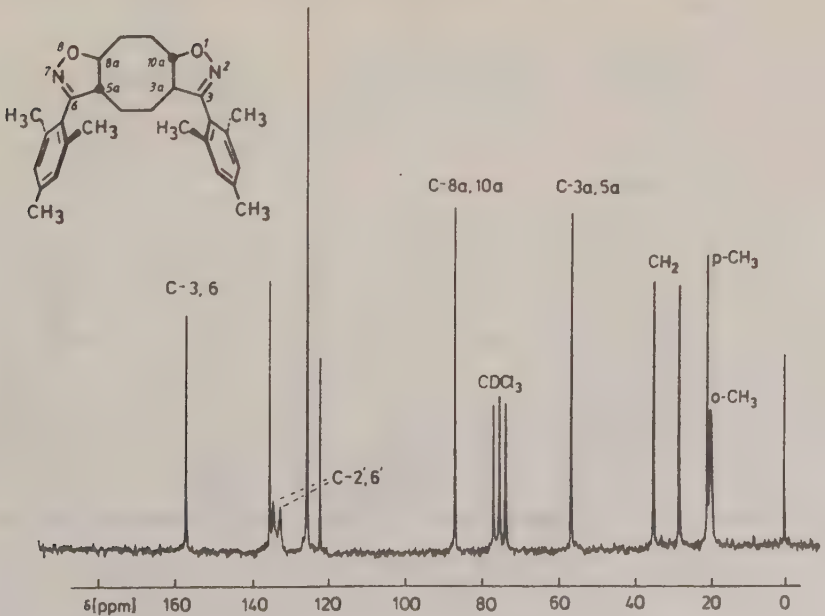


Abb. 41. ¹³C-NMR-Spektrum von **201** in CDCl₃ bei 20.151 MHz

Durch fraktionierte Kristallisation gelang die Trennung der regioisomeren Racemate in Blättchen mit Schmp. 299 - 301°C und Quader mit Schmp. 260 - 261°C. Da auch die Spektren keinen Anhaltspunkt für die Zuordnung boten, sei diese im folgenden willkürlich vorgenommen. Abb. 40 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Isomeren mit Schmelzpunkt 260 - 261°C. Man erkennt das Signal für die aromatischen H bei δ 6.79 sowie 2 Singulets für die o- und p-Methylgruppen bei 2.13 und 2.22.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum des höher-schmelzenden Isomeren zeigt die Rotationshinderung der Mesitylgruppen durch beginnende Koaleszenz an. Die o- CH_3 -Gruppen bei δ 20.2 und die o-Positionen der Arylringe bei 135.9 und 137.8, bei denen die Umgebung durch die Einschränkung der Beweglichkeit am stärksten unterschied-

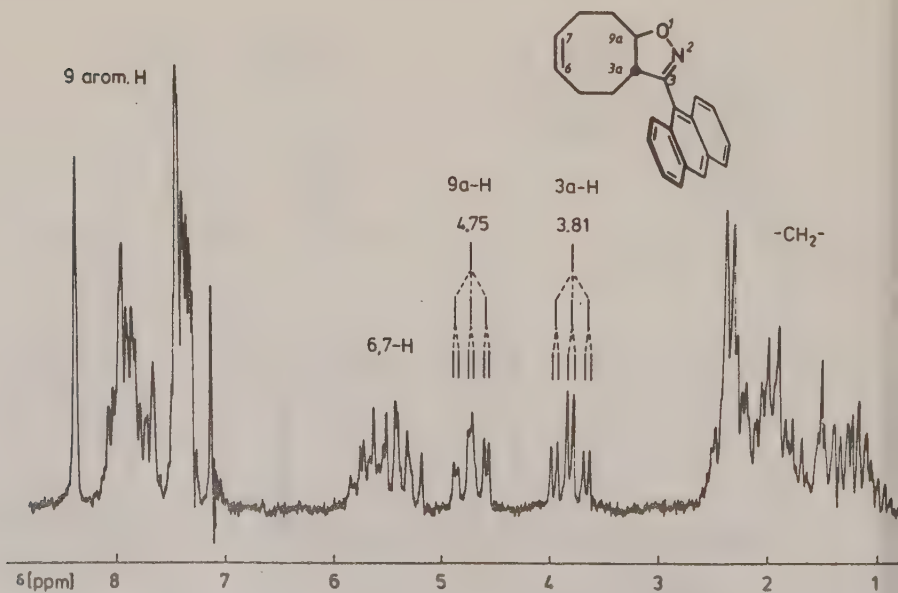
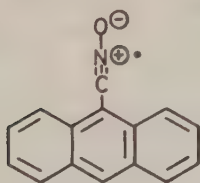


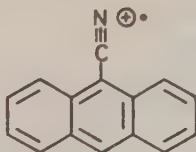
Abb. 42. ^1H -NMR-Spektrum von 197 bei 80 MHz in CDCl_3

lich wird, sind bei 32°C bereits stark verbreitert, die Signale des C-2' und C-6' sogar bereits getrennt (Abb. 41).

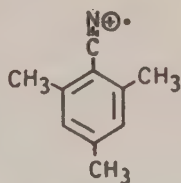
Die Addukte des Anthracen-9-nitriloxids 191 sind gelbe, kristalline Verbindungen (193, 195 und 197). In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind die 3a,9a-H-Signale gut aufgelöst. Im Spektrum von 197 (Abb. 42) erkennt man sie bei δ 3.81 und 4.75 jeweils aufgespalten in 6 Linien, je 2 großen Kopplungskonstanten von 11 bzw. 12 Hz und einer kleinen von ≈ 4 Hz entsprechend. Das Molekülmodell legt nahe, daß die diedrischen Winkel der vic. C-H-Bindungen $\approx 90^\circ$ und $\approx 190^\circ$ betragen; da der 5-gliedrige Ring quasiplanar ist, schließen 3a-H und 9a-H einen Winkel von ca. 120° ein.



202



203

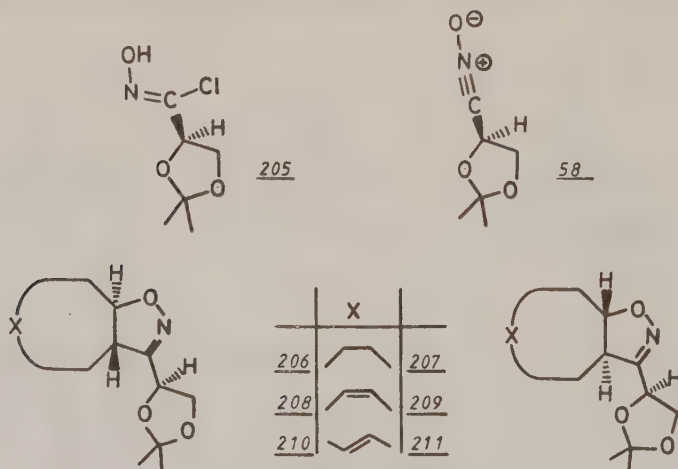


204

Die Massenspektren der Nitriloxid-Addukte zeigen intensive Molekülpeaks. Beim Monoaddukt 199 ist es der Basispeak, beim Bisaddukt 201 tritt er trotz der großen Molekülmasse von 430 zu 21 % auf, bezogen auf ein unbekanntes Fragment mit $m/e = 83$ als Basis. Bei den Anthracen-nitriloxid-Addukten 193 und 197 treten als intensivste Fragmente Rückspaltungsprodukte wie das Radikalkation des Nitriloxids (202) und des Nitrils (203) auf; bei 199 beobachtete man nur das Nitrilium-Radikalkation 204.

4.3.2. (S)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-nitriloxid

Während 190 und 191 mit den E-Olefinen jeweils nur ein 1:1-Addukt ergaben, entstanden mit dem in situ aus dem Hydroximsäurechlorid 205 (Darstellung siehe S.145) mit Triethylamin freigesetzten, chiralen Nitriloxid 58 deren zwei, wie dies nach dem Schema auf S. 28 zu erwarten war. Das racem. E-Cycloalken wird in diastereomere Addukte übergeführt. Eine Trennung der öligen Gemische gelang jedoch nicht, weder durch Kristallisation noch chromatographisch. Die Produkte der 1:1-Umsetzungen mit den E-Cyclooctenen wurden nicht analysenrein erhalten.



Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren belegen das Auftreten zweier Diastereomere im 1:1-Verhältnis. Während sich in CDCl_3 die Methylsignale von 206 und 207 überdecken, führen die diastereotopen Methylgruppen in C_6D_6 zu 4 Singulettts bei δ 1.27, 1.30, 1.37 und 1.42, je zwei für jedes Isomer. Die 3a-H beider Diastereo-

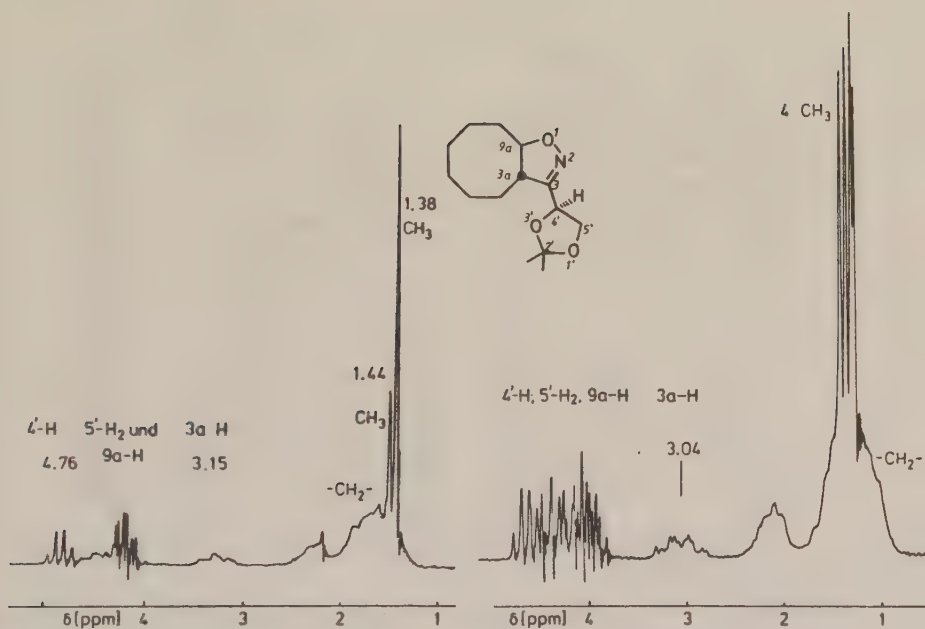
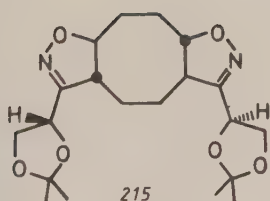
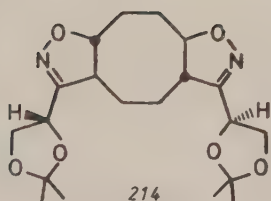
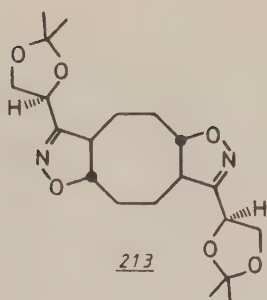
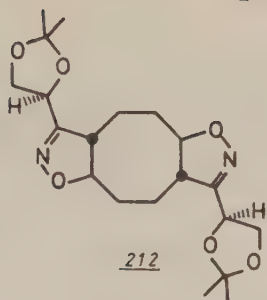


Abb. 43. ¹H-NMR-Spektren von 206/207 als Diastereomeren-Gemisch
a) in CDCl₃ b) in C₆D₆ bei 80 MHz

mere geben ein breites Signal bei 3.04, während die 9a-H sowie die 4'-H und 5'-H₂ ein stark strukturiertes Multipllett bei 3.8 - 4.8 bilden.

Besser noch wird aus dem ¹³C-NMR-Spektrum von 208/209 das Vorliegen eines Gemisches der Diastereomeren nahe dem 1:1-Verhältnis erkennbar (Abb. 44). Die Signale aller C-Atome erscheinen hier in einem doppelten Satz: Die größten Verschiebungsdifferenzen treten dabei an den ringverknüpfenden Chiralitätszentren C-3a und C-9a bei δ 51.7 bzw. 52.4 und 70.5 bzw. 71.5 auf. Das Integralverhältnis korrespondierender Signale variiert von 1.25:1 bis 1.05:1.



1:1-Kristallisat eines Diastereomeren-Paares zu erwartenden 4 Methylsignale sind zu erkennen. Die Signale der 4',4''-H und der 5',5''-H₂, die sich hier nach erster Ordnung auswerten lassen, weisen jedoch auf zwei Isomere; die C₂-Symmetrie von 214 und 215 - die Zuordnung des Spektrums zu diesem Diastereomeren-Paar erfolgte in Ermangelung von Unterscheidungs-Kriterien willkürlich - bedingt die chemische Äquivalenz von 4'- und 4''-H sowie von 5'- und 5''-H₂. Die 4',4''-H und 5',5''-H₂ jedes der beiden Diastereomeren sollten ein ABX-Teilspektrum ergeben. Man beobachtet 2 Dubletts bei δ 4.01 und 4.09 für die offenbar isochronen 5',5''-H₂ sowie 2 Tripletts bei 4.98 und 5.00 für die 4',4''-H mit jeweils gleichen Kopplungen von 6.5 Hz.

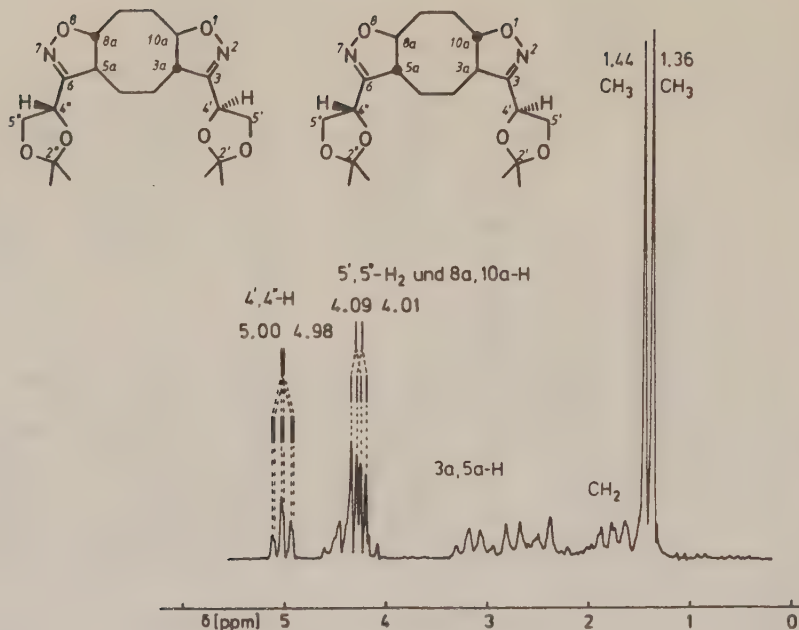


Abb. 45. ^1H -NMR-Spektrum zweier Bisaddukte (Kristallfraktion mit Schmp. 129 - 130°C) in CDCl_3 bei 80 MHz

Deutlicher wird die Zusammensetzung als 1:1-Kristallisat im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 46). Die Zahl der Signale für nahezu alle C-Atome entspricht der Erwartung für zwei Bisaddukte mit C_2 -Symmetrie. Man findet 4 Quartetts für die CH_3 -Gruppen und 4 Triplets für die Methylen-C des 8-gliedrigen Ringes im Off-resonance-Spektrum (Abb. 46 löst die geringen Differenzen nicht auf). Für die Anellierungs-Positionen C-3a,8a und C-5a,10a findet man je zwei Dubletts bei 55.3 und 55.4 sowie 89.2 und 89.3. C-3,8 erscheinen als 2 Singulets bei 158.3 und 158.5.

Die bereits bei den Bisaddukten mit dem (R)-2-Azido-propion-säuremethylester (57) vorgefundenen Verhältnisse wiederholen sich hier vollständig. Das dort gesagte läßt sich sinngemäß auf

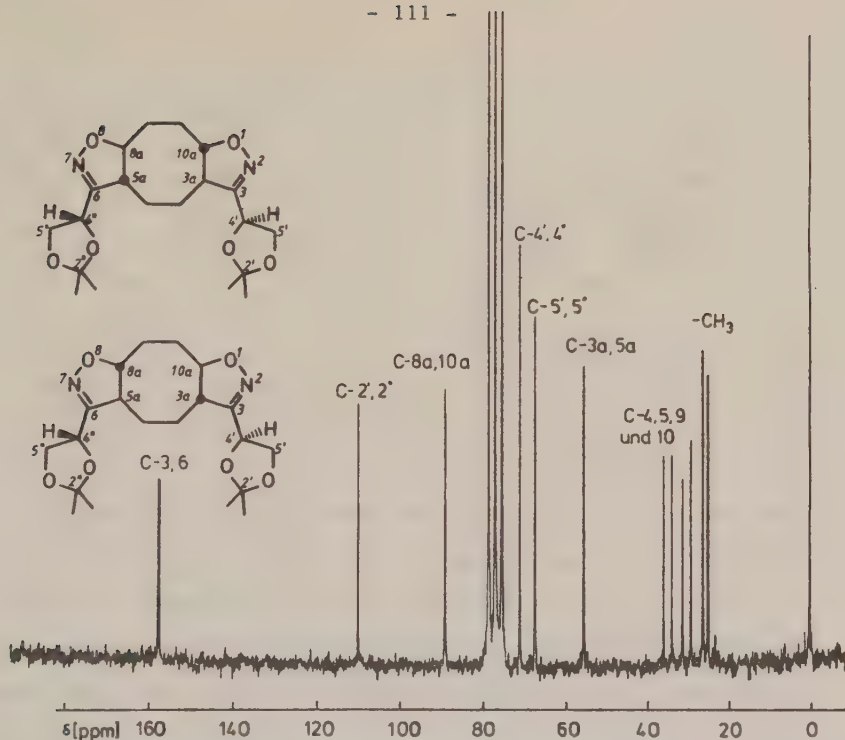
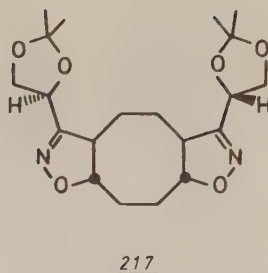
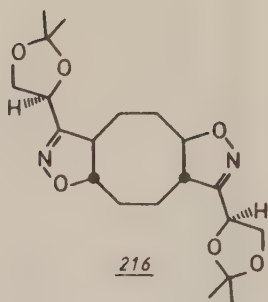


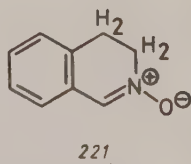
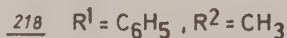
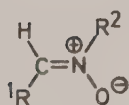
Abb. 46. ^{13}C -NMR-Spektrum zweier Bisaddukte (Kristallgemisch, Schmp. 129 - 130°C, rauschentkoppelt) in CDCl_3 bei 20.151 MHz

die Bisaddukte des (S)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-nitriloxids (58) übertragen. Als einziger - allerdings eindeutiger - Beweis für die Twist-Konformation des E,E-COD bleibt somit die Röntgenstrukturanalyse des Diazofluoren-Addukts 131. Die Versuche zur spektroskopischen Klärung scheiterten wiederholt an dem Zufall der Mischkristallbildung im 1:1-Verhältnis bei Symmetrie-Verhältnissen, die keine Unterscheidung eines 1:1-Gemisches zweier Bisaddukte wie z.B. 212 - 215 des Twist-Konformieren von einem Bisaddukt (216 und 217) der "Sessel"-Konformation erlaubten.



4.4. Azomethinoxide (Nitron)

Die Nitronen 218 - 221 reagieren mit Olefinen zu Isoxazolidinen, wobei je nach Substitutionstyp der Reaktanden sowohl Regiochemie als auch Stereochemie zu Isomeren Anlaß geben mögen. Die Diastereoselektivität eines Nitrons ist in erster Linie vom Dipolmoment des Olefins und den sterischen Anforderungen des Übergangszustandes abhängig^{89,90}. Die geringe Polarität der Cycloolefine läßt nur wenig richtenden Einfluß erwarten; die Größe der Substituenten am Nitron bestimmt den sterischen Effekt. Aldonitronen - nur solche wurden eingesetzt - besitzen trans-Anordnung der Substituenten, sofern nicht durch Verbrückung die cis-Form erzwungen wird, wie in 221.



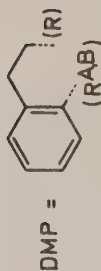
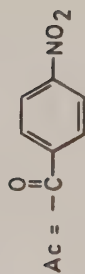
Tab. 10 gibt eine Übersicht der Addukte und der Diastereomeren-Verhältnisse, soweit diese bestimmt wurden. Die Zuordnung fußt

Tab. 10. Nitron-Addukte der Cyclooctene



Nr.	Typ	Substituenten		X	¹ H-NMR δ		Isomeren- verhältnis	Ausbeute %
		R ^B	R ^A		3-H _A	3-H _B		
<u>222</u>	I	C ₆ H ₅	H		3.60	-		
<u>223</u>	I	H	C ₆ H ₅		-	3.09	50:50	83 ^a
<u>224</u>	I	C ₆ H ₅	H		3.57	-		
<u>225</u>	I	H	C ₆ H ₅		-	3.09	73:27	76 ^b
<u>226</u>	II	C ₆ H ₅	H		4.00	-		
<u>227</u>	II	H	C ₆ H ₅		-	2.97	30:70	64 ^b
<u>228</u>	I	C ₆ H ₅	H		4.53	-		
<u>229</u>	I	H	C ₆ H ₅		-	4.11	50:50	103 ^a
<u>230</u>	I	C ₆ H ₅	H		4.57	-	c	88 ^b
<u>231</u>	I	C ₆ H ₅	H		4.60	-		
<u>232</u>	I	H	C ₆ H ₅		-	4.28	71:29	103 ^a

a) ¹H-NMR-Analyse mit Standard b) isolierte Ausbeute c) nicht bestimmt



Nr.	Typ	R ^B	Substituenten		X	¹ H-NMR δ		Isomeren- verhältnis	Ausbeute %
			R	R ^A		3-H _A	3-H _B		
<u>233</u>	I	Ac	C ₆ H ₅	H		4.93	-		
<u>234</u>	I	H	C ₆ H ₅	Ac		-	4.36	24:76	104 ^a
<u>235</u>	II	Ac	C ₆ H ₅	H		5.12	-		
<u>236</u>	II	H	C ₆ H ₅	Ac		-	4.13	54:46	58 ^a
<u>237</u>	II	DMP		H		4.94	-		75 ^b
<u>242</u>	I	DMP		H		4.60	-		
<u>243</u>	I	H	DMP			-	4.08	51:49	96 ^a
<u>244</u>	I	DMP		H		4.62	-		
<u>245</u>	I	H	DMP			-	4.10	c	86 ^b

a) ¹H-NMR-Analyse mit Standard b) isolierte Ausbeute c) nicht bestimmt

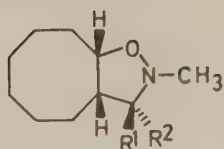
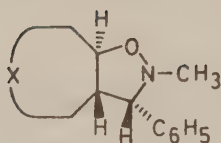
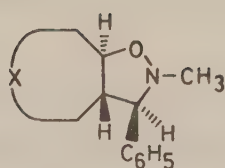
auf stereochemischen Argumenten und den ^1H -NMR-Verschiebungen der 3-H.

Hohe Diastereoselektivität der Reaktionen von cis-Cycloocten ist beim cis-Nitron 221 zu erwarten. Nitrone mit zwei großen Substituenten R^1 und R^2 sollten dagegen mit den trans-Olefinen bevorzugt das Isomer mit trans-Konfiguration von R^1 und der Hexamethylenkette ergeben. Die 3-H isomerer Cyclooctaisoxazolidine zeigen eine deutliche Verschiebungsdifferenz von 0.32 - 1.03 ppm. Von NUBER ⁵³ studierte Additionen an Bicyclopenten und Bicycloocten erlaubten eine Zuordnung über die Kopplungskonstanten zum 3-H. Er folgerte aus sehr kleinen Kopplungen zwischen 3- und 3a-H (ca. 1 Hz) eine trans-vic-Beziehung für das Isomere mit Tieffeld-Lage des 3-H, das er meist als Hauptprodukt fand. Die konformative Flexibilität der Cycloocten-Addukte erlaubt keine derartige Festlegung durch Kopplungskonstanten und man ist daher auf Analogieschlüsse angewiesen.

Regeln wie die von HUISGEN und SUSTMANN ⁶⁸ über die Verschiebung von H-Substituenten in quasilplanaren 5-gliedrigen Heterocyclen - 2-Pyrazoline und 2-Isioxazoline dienten als Referenz - versagen hier, wahrscheinlich wegen der großen Gerüst-Flexibilität in den Isoxazolidinen.

C-Phenyl-N-methylnitron (218)

WITHAM ⁹¹ fand bei der Addition von 218 an E-CON in siedendem Toluol ein 50:50 Gemisch der Diastereomeren 222 und 223. Im eigenen Versuch bei Raumtemperatur in Methylenchlorid fand ich nach 5 Tagen Reaktionszeit dasselbe Isomerenverhältnis. Untersuchungen der Reaktion von 218 mit E,Z-COD und Z-COD zeigten auch mit diesen die Bildung von Diastereomeren-Gemischen, wenn-



	X	
<u>222</u>		<u>223</u>
<u>224</u>		<u>225</u>

226 $R^1 = C_6H_5, R^2 = H$

227 $R^1 = H, R^2 = C_6H_5$

gleich größere Selektivität beobachtet wurde. Nach 5 Tagen bei Raumtemperatur isolierte man mit E,Z-COD 76 % 224/225 im 73:27-Verhältnis, wobei als Grundlage für die Zuordnung ein stereo-

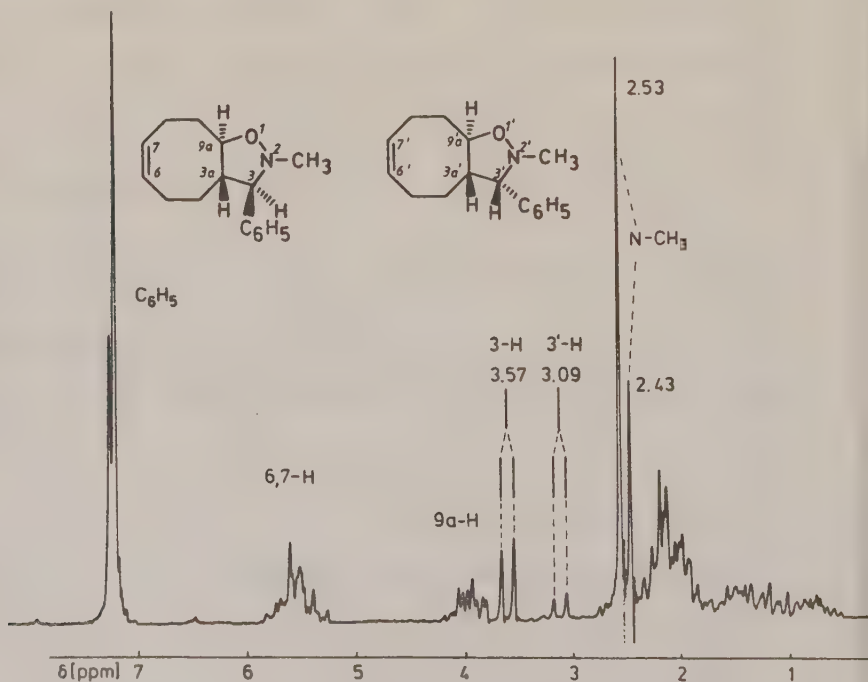


Abb. 47. ^1H -NMR-Spektrum von 224/225 in $CDCl_3$ bei 80 MHz

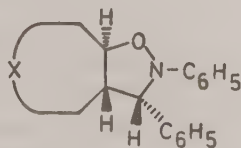
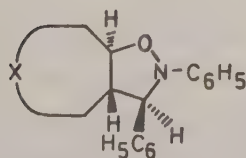
chemisches Argument diene. Der Übergangszustand bei der Bildung von 224 sollte sterisch weniger anspruchsvoll sein als bei 225, da im ersteren Arylrest des Nitrons und Alkylbrücke des Olefins entgegengerichtet, in letzterem auf der gleichen Seite angeordnet sind. Den sterischen Phänomenen können solche der wirksamen Überlappung der π -Systeme von Substituenten entgegenwirken; die Bildung gleicher Mengen 222 und 223 zeigt allerdings die Fragwürdigkeit dieses Arguments.

Eine Zuordnung der Isomeren über die $J_{3,3a}$ im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 47), wie sie in ähnlichen Fällen erfolgte⁵³, ist hier wegen der geringen Unterschiede - man beobachtet 9.1 und 9.0 Hz - nicht möglich. Das Spektrum zeigt die 3-H der Isomeren bei δ 3.09 und 3.57 als Dubletts sowie die N-Methylsignale bei 2.43 und 2.53 als Singulets.

Z-CON vereinigte sich in 20 Tagen bei 90°C mit 218; 64 % eines Diastereomeren-Gemisches von 30:70 fielen an. Die Verschiebung des 3-H des Hauptisomeren von δ 2.97 läßt - in Analogie zu den Verschiebungswerten anderer Nitron-Addukte - vermuten, daß es sich um 227 handelt, da das zweite Isomer bei 4.00, also deutlich tieferem Feld, absorbiert.

C,N-Diphenylnitron (219)

E-CON und E,E-COD bildeten in hohen Ausbeuten Diastereomeren-



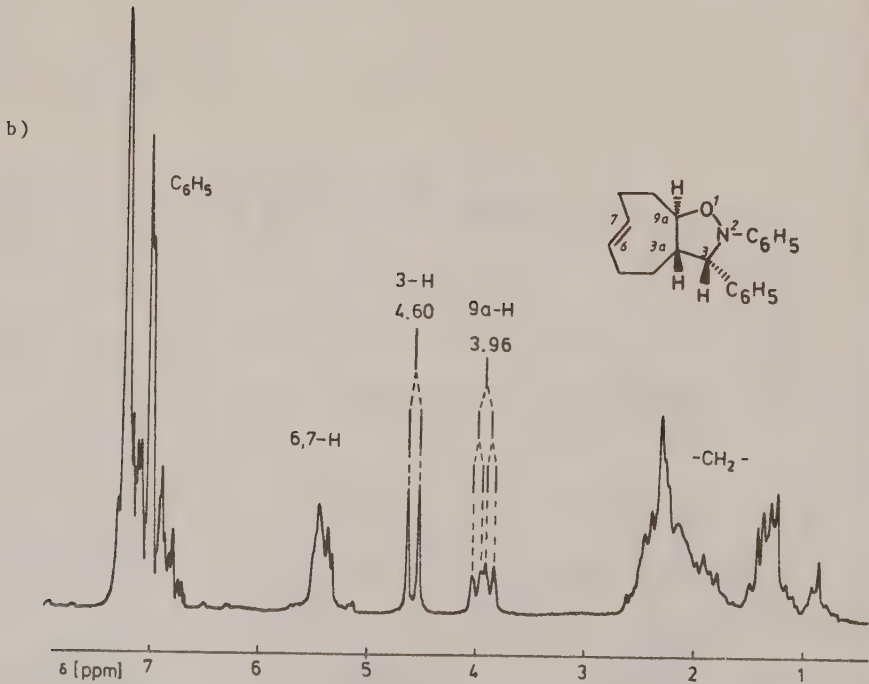
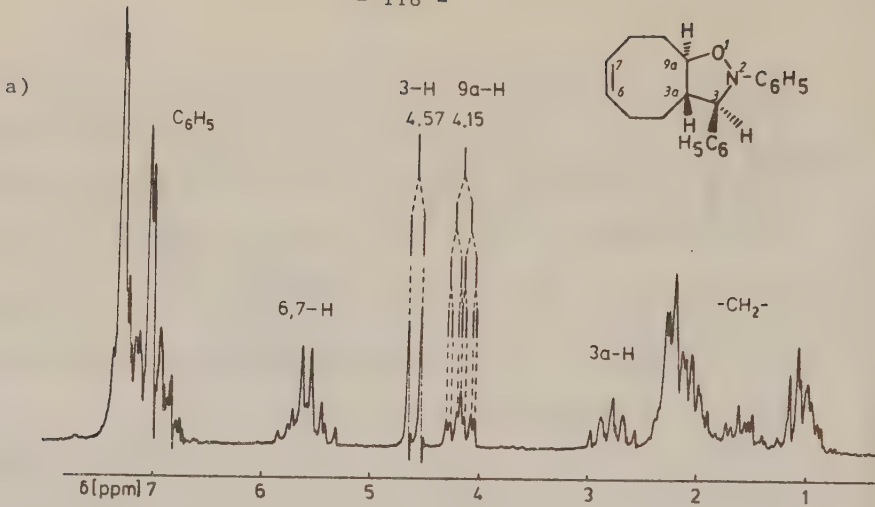


Abb. 48. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von a) 230 und b) 231 in $CDCl_3$ bei 80 MHz

Gemische mit Isomerenverhältnissen von 50:50 (E-CON) bzw. 71:29 (E,E-COD). Die Hauptprodukte wurden kristallin isoliert, während ich die Nebenprodukte nur in der Mutterlauge beobachtete. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich der $\delta(3\text{-H})$; wie bei den Addukten mit 218 wurden den Produkten mit Tieffeld-Lage des 3-H die trans-vic-Anordnung der Substituenten in 3,3a-Position zugewiesen. Die Addukte 230 und 231 unterscheiden sich nur durch die Konfiguration der Doppelbindung im 8-gliedrigen Ring. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum geben sie Dubletts für das 3-H bei δ 4.57 (230) bzw. 4.60 (231), aber sehr unterschiedliche Signalstrukturen für das 9a-H bei 4.15 (230) bzw. 3.96 (231, Abb. 48).

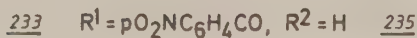
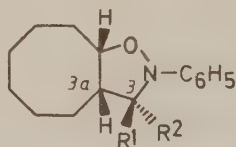
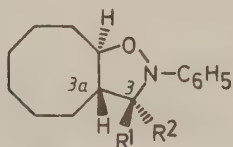
Für das E,Z-COD-Addukt 230 findet man eine ddd-Struktur mit Kopplungskonstanten von 11.0, 7.6 und 2.6 Hz angenähert, während das E,E-COD-Addukt nur ein dd-Signal mit Kopplungen von 9.3 und 6.1 Hz aufweist. Das 3a-H in 230 bei 2.75 läßt 5 Linien erkennen, was auf annähernd gleiche Kopplungen zu den 4 vic-H schließen läßt; das 3a-H Signal ist bei 231 hochfeld-verschoben unter dem Methylen-Multipllett verborgen.

Die Addukte 224 (Abb. 47) und 230 (Abb. 48a) unterscheiden sich durch den Austausch von N-CH_3 gegen $\text{N-C}_6\text{H}_5$. Die Hochfeldverschiebung des 3-H ist mit 1.00 ppm die größte und stützt die auch von den Multiplizitäten geforderte Zuordnung. Der vic-N-Phenylrest wirkt also entschirmend.

C-(4-Nitrobenzoyl)-N-phenylnitron (220)

Wieder ergab die Umsetzung der Cyclooctene mit 220 Diastereomeren-Gemische 233 - 236. Im Falle der Reaktion mit E-CON ist das Produkt 234 mit cis-Stellung der 3,3a-Substituenten im Verhältnis 76:24 gegenüber 233 bevorzugt. Das Diastereomer mit Hoch-

feld-Lage des 3-H (δ 4.36) ist Hauptprodukt, während das zu 17 % auskristallisierte gelborange Nebenprodukt mit 4.93 Tieffeld-Lage des 3-H zeigt.

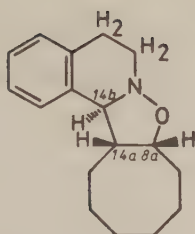


Die Reaktion des Z-CON mit 220 folgt dagegen dem mit anderen Nitronen beobachteten Schema der sterischen Kontrolle. Man findet das in gelben Nadeln kristallisierte, sterisch günstigere Produkt 235 mit $\delta(3\text{-H})$ 5.12 leicht bevorzugt vor 236 mit $\delta(3\text{-H})$ 4.13; das Verhältnis beträgt 54:46 (Tab. 10).

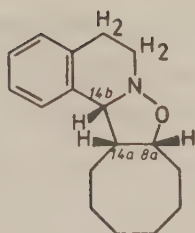
233 und 236 wurden nur durch die ^1H -NMR-Spektren der rohen Reaktionsgemische erfaßt. Die Bevorzugung von 234 vor 233 ist merkwürdig und läßt an der Richtigkeit der Zuordnung zweifeln. Allerdings wurde in den Reaktionen des Bicyclo[4.2.0]octen mit 220 ⁵³ eine noch deutlichere Bevorzugung des stärker sterisch gehinderten Produkts gefunden; die Zuordnung wird dort zudem durch die große Kopplung ($J = 9.0$ Hz) gestützt. Auch bei den Reaktionen der E-Cyclooctene mit Isochinolin-N-oxid (S.128) ist offenbar das stärker sterisch gehinderte Produkt bevorzugt.

3,4-Dihydroisochinolin-N-oxid (221)

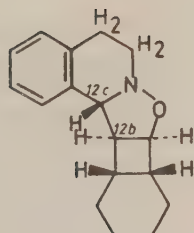
Das Nitron 221 ist - möglicherweise aufgrund der erzwungenen cis-Ständigkeit der Substituenten - hoch aktiv. Im Münchner



237

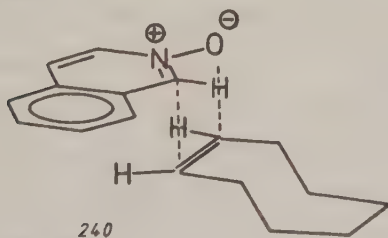


238

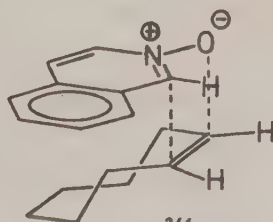


239

Arbeitskreis ⁹² wurde für die Cycloaddition mit Crotonsäure-ethylester ein 220-facher Geschwindigkeitsvorsprung vor dem C-Phenyl-N-methylnitron (218) gefunden. In der Tat gelang die Addition von 221 an Z-CON in 30 Tagen bereits bei Raumtemperatur zu 75 % und ergab das farblose kristalline 237 mit Schmelzpunkt 55 - 57°C. Die Strukturzuweisung gründet sich wieder auf das stereochemische Argument und die ¹H-NMR-Verschiebung des 14b-H.



240



241

Durch die cis-Anordnung der Substituenten in 221 ist der Übergangszustand 240 mit exo-Anordnung der Substituenten, der zum Diastereomer 237 führt, gegenüber 241 begünstigt. Die Verschiebung des 14b-H bei δ 4.94 entspricht - setzt man eine Zuordnung wie für die Addukte der anderen Nitrone voraus (Tab. 10, S. 114) - einer trans-vic Anordnung von 14a- und 14b-H; im ¹H-NMR-

Spektrum des Rohgemischs ließ sich kein zweites Isomer 238 erkennen, wobei kleine Anteile unter den Multipletts von 237 verborgen sein mögen. Auch NUBER ⁵³ erzielte mit Bicyclo-[4.2.0]octen nur das Diastereomere 239 mit trans-Beziehung der 12b,12c-H, wobei er die kleine Kopplung von 2.5 Hz als Zuordnungskriterium gebrauchte; die Verschiebung von 12c-H war dort mit 4.24 allerdings um 0.7 ppm geringer.

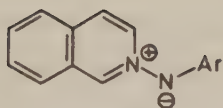


Aus den E-Olefinen E-CON und E,Z-COD bilden sich dagegen bei Raumtemperatur jeweils ölige Diastereomeren-Gemische 242/243 bzw. 244/245, wobei die Signalüberlappung in den ¹H-NMR-Spektren nur bei den E-CON-Addukten eine Bestimmung des Isomerenverhältnisses zu 51:49 erlaubten. Die quantitative ¹H-NMR-Analyse zeigte hier 96 % an. Im ¹H-NMR-Spektrum von 242/243 zeigen die 14b-H-Dubletts bei δ 4.60 bzw. 4.08 Kopplungskonstanten von 9.5 bzw. 7.1 Hz, wobei das Signal des 8a-H bei $\approx$ 4.1 mit dem Dublett bei 4.08 zusammenfällt.

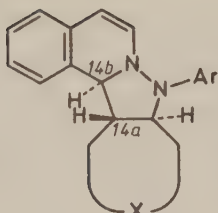
4.5. Additionen der Isochinolin-N-arylimine und des Isochinolin-N-oxids sowie Folgereaktionen

Zur Umlagerung der Isochinolin-N-arylimin-addukte

PALACIOS ¹³ studierte die Reaktionen von E-CON und E,Z-COD mit Isochinolin-N-phenylimid und -N-pyridylimid (246 bzw. 247). Er erhielt - im Gegensatz zu den auf S. 128 besprochenen Reaktio-



	Ar
<u>246</u>	C ₆ H ₅
<u>247</u>	α-Pyridyl



	Ar	X
<u>248</u>	C ₆ H ₅	
<u>249</u>	C ₆ H ₅	
<u>250</u>	α Pyridyl	
<u>251</u>	α Pyridyl	

nen mit Isochinolin-N-oxid - in der Regel nur eines der beiden möglichen Diastereomeren zu über 90 %. Eine Zuordnung der relativen Konfiguration am C-14b traf Palacios versuchsweise aufgrund der Kopplungen zwischen 14a- und 14b-H: J-Werte um 10 Hz interpretierte er als trans-Beziehung. Auch die Betrachtung

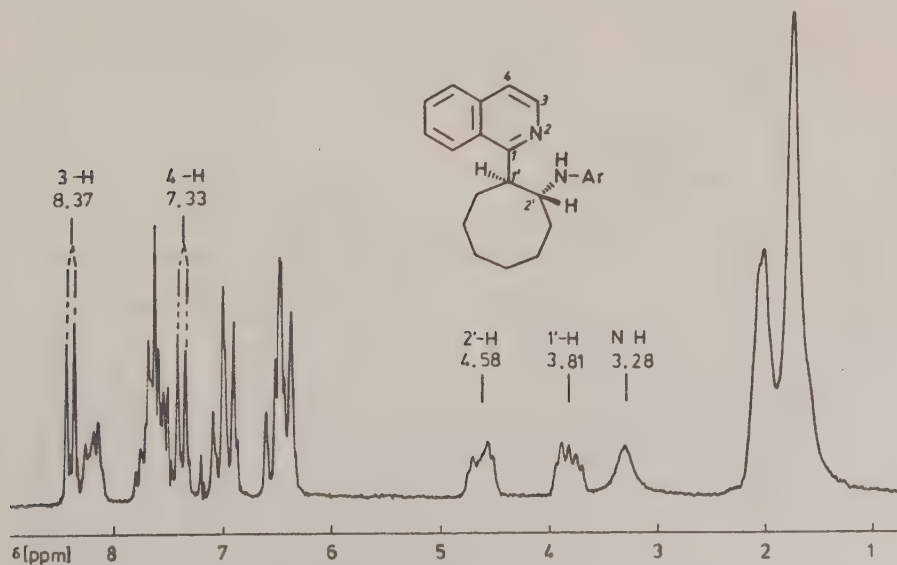
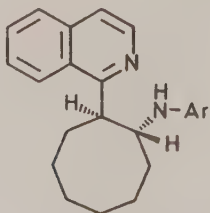


Abb. 49. ¹H-NMR-Spektrum von **252** in CDCl₃ bei 80 MHz

tung der sterischen Verhältnisse im Übergangszustand legt die Strukturen 248 - 251 nahe.

Die Primäraddukte erwiesen sich als instabil gegenüber Adsorbentien. Sie lagerten sich bei der Chromatographie auf Kieselgel zu 14-42 % in 252-254 um ¹³. Um Klarheit über die Natur dieser Folgereaktion zu erzielen, suchte ich Bedingungen, unter denen diese Umlagerung vollständig eintritt.

Bei mehrtägigem Rühren einer Lösung von 248 in Methylenchlorid mit Silicagel beobachtete ich nur in geringem Maße Umlagerung. Bewahrte man dagegen 248 mit 4.0 M Essigsäure in Methylenchlorid einen Tag bei Raumtemperatur auf, so isolierte man 84 % des Umlagerungsproduktes; 248 war im ¹H-NMR-Spektrum der Mutterlauge nicht mehr zu erkennen. Ein Mechanismus mit Angriff der Säure am Arylamin-N und Öffnung des Pyrazolidin-Ringes als β -Eliminierung mit Austritt des 14b-H erscheint plausibel.



	Ar	X
<u>252</u>	C ₆ H ₅	
<u>253</u>	α Pyridyl	
<u>254</u>	α Pyridyl	

Das ¹H-NMR-Spektrum von 252 (Abb. 49) zeigt bei δ 3.81 bzw. 4.58 die wenig strukturierten Signale der 1'- und 2'-H, sowie das NH bei 3.28, das nach Zugabe von D₂O verschwindet. Die Rearomatisierung des Isochinolin-Systems ergibt sich aus den Dubletts bei δ 8.37 und 7.33 für 3- und 4-H. Im ¹³C-NMR-Spektrum erkennt man C-1' und C-2' bei 77.2 und 56.7 als Dubletts;

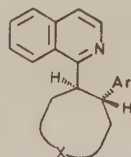
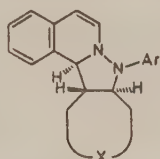
das Singulett des Isochinolin-C-1 bei 165.0 bezeugt die Substitution in 1-Stellung. Die trans-Anordnung der Substituenten des 8-gliedrigen Rings läßt sich aus den Daten nicht belegen; der Konfigurationserhalt bei der Ringöffnung ist jedoch wahrscheinlich.

Von Interesse ist ein Vergleich der Massenspektren von 248 und 252 sowie deren Analoga, wobei die Variationen im 8-gliedrigen Ring (mit oder ohne Doppelbindung) sowie im Arylrest (C_6H_5 oder α -Pyridyl) Schlüsse auf abgespaltene bzw. noch vorhandene Teilstücke erlauben. Die Unklarheit über die Struktur der Basispeaks sowohl in der Reihe der Primäraddukte als auch derjenigen der ringgeöffneten Spezies motivierte diesen Vergleich (Tab. 11).

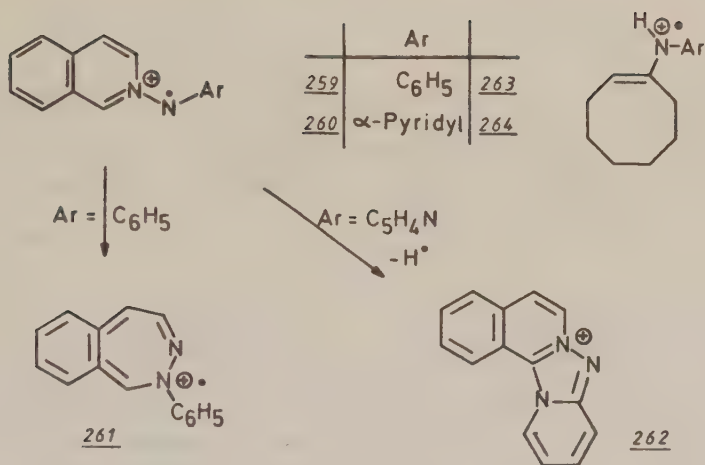


Alle Verbindungen zeigen den Molekülpeak ($m/e = 328 - 331$); bei den N-Phenyl-Verbindungen ist er stärker als bei denen mit N- α -Pyridyl. Die Signalgruppe bei 235 - 238 läßt sich gut mit einer Eliminierung des Arylamins unter Bildung der Radikalkationen 255 und 256, sowie der Isochinolinium-ionen 257 und 258 deuten. Erwartungsgemäß vollzieht sich die Abgabe von $ArNH_2$ bei den ringgeöffneten Verbindungen in höherem Ausmaß und in der N- α -Pyridyl-Reihe leichter als in der N-Phenylreihe.

Tab. 11. Massenspektren der Isochinolin-N-arylimid-Addukte und der ringgeöffneten Verbindungen. Peakintensitäten in %.



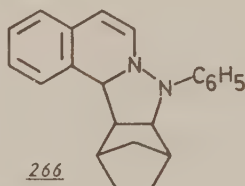
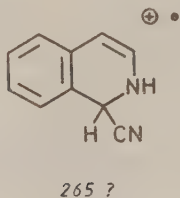
Ar = C ₆ H ₅				Ar = α-C ₅ H ₄ N				Zuordnung
Masse	 248	 252	 249	 250	 253	 251	 254	
331				17	12			M ⁺
330	47	42						M ⁺
329						18	4	M ⁺
328			92					M ⁺
238		36		22	57			<u>257</u>
237				16	52			<u>255</u>
236			4			14	19	<u>258</u>
235						8	15	<u>256</u>
221	19		18	34	4	21		
220	100		100	100	4	79		<u>261</u> , <u>262</u>
202		9		9	35			<u>264</u>
201	5	70						<u>263</u>
157		48			44	15	15	
156	8	100	15	30	100	100	100	<u>265?</u>
143		86		9	29	11	10	
130	16	6	25	8	9	11	5	
129	22		37	13	5	18		



Ein Peak bei 220 tritt bei allen vier ringgeschlossenen Addukten auf und zwar dreimal als Basispeak und einmal mit 79 %. Da die Ungesättigtheit im 8-gliedrigen Ring sich nicht bemerkbar macht, muß das betreffende Strukturelement entfernt sein. m/e 220 gibt es nicht bei den ringgeöffneten Verbindungen, die den aromatischen Isochinolin-Ring besitzen. Es ist auffallend, daß der gleiche Peak 220 bei N-Phenyl und N-Pyridyl erscheint, obwohl dieses Strukturelement noch vorhanden sein sollte. Eine Hochauflösung des 220-Peaks belegte die unterschiedliche Zusammensetzung der Fragmente in den beiden Reihen; $C_{15}H_{12}N_2$ in 250 und $C_{14}H_{10}N_3$ in 249. Dieses parallele Auftreten von Basispeaks unterschiedlicher Struktur, aber gleicher Masse, läßt sich gut mit einer 1,3-dipolaren Cycloreversion des ionisierten Addukts verstehen, wobei 259 und 260, d.s. die Radikalkationen von 246 und 247, gebildet werden. Für diese bieten sich nun verschiedene Möglichkeiten der Stabilisierung an, wobei wohl die Bildung des Benzodiazepins 261 und des aromatischen Kations 262 am

plausibelsten ist.

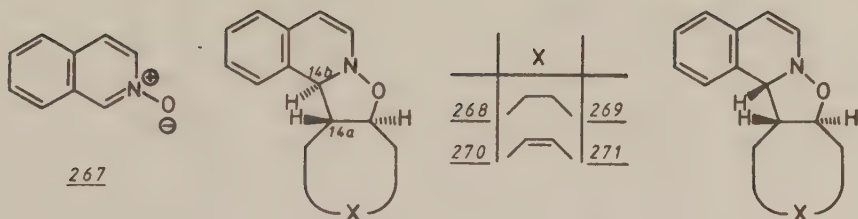
Die Fragmente 201 und 202 lassen durch die Massenerhöhung um 1 beim Übergang von der Phenyl- zu Pyridylreihe das Vorhandensein von Ar erkennen. Die Enamin-Radikalkationen 263 und 264 sind mögliche Strukturen.



Unklar ist die Struktur des Basispeak-Fragments $m/e = 156$ bei den ringgeöffneten Verbindungen. Wenn dieses Fragment auch beim ringgeschlossenen 251 zu 100 % auftritt, dann vielleicht, weil die zu 254 führende β -Eliminierung bei der α -Pyridyl-Verbindung 251 besonders glatt abläuft. Die Hochauflösung ergab sowohl in der Phenyl- als auch in der Pyridylreihe eine Zusammensetzung $C_{10}H_8N_2$ des Fragments, formal "Isochinolin + HCN 265 (?) " entsprechend. Ein Vergleich mit dem Massenspektrum des Norbornen-Addukts 266 von TEMME⁹³ lehrt, daß es sich nicht um eine singuläre Erscheinung bei Addukten der trans-Cyclooctene handelt. Auch 266 zeigt ein intensives Signal mit $m/e = 156$! Die strukturelle Klärung bleibt einer detaillierten massenspektroskopischen Studie vorbehalten.

Reaktionen mit Isochinolin-N-oxid (267)

Isochinolin-N-oxid (267) ist ein Nitron, das allerdings durch die Einbindung in das aromatische Isochinolinsystem desak-



tiviert ist; 267 tritt mit Crotonsäuremethylester 36 000mal langsamer zusammen als 221 ⁹². Cycloadditionen an 267 erforderten daher stets Bedingungen, unter denen die Primäraddukte nicht stabil waren ^{94,95}. Die hohe Reaktivität der E-Cyclooctene ließ hier Isolierung der nicht umgelagerten 1:1-Addukte möglich erscheinen. E-CON reagierte bei Raumtemperatur in 5 Tagen zu einem öligen Isomeren-Gemisch 268/269 im 32:68 Verhältnis, das im Hochvakuum als sehr viskoses Öl (84 %) destillierte.

Die Diastereomeren zeigten im ¹H-NMR-Spektrum sehr unterschiedliche Verschiebungen für die 14b-H mit δ 3.85 bzw. 4.65, wogegen sich die J_{vic} mit 9.9 bzw. 9.1 Hz kaum unterschieden. Entsprechend der Zuordnung bei den 3,4-Dihydroisochinolin-N-oxid-Addukten (S. 120) ordnete ich dem Diastereomer mit Tieffeld-Lage des 14b-H die Struktur 268 mit trans-vic 14a,b-H zu.

Das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 50) bestätigte das Vorliegen der beiden Diastereomeren durch das Auftreten zweier Signalsätze mit weitgehend konstantem Intensitätsverhältnis. Bei δ 51.3 (52.3), 69.6 (64.9) und 83.7 (87.1) treten jeweils Paare von Dubletts auf, den C-14a, C-8a und C-14b entsprechend (Nebenpro-

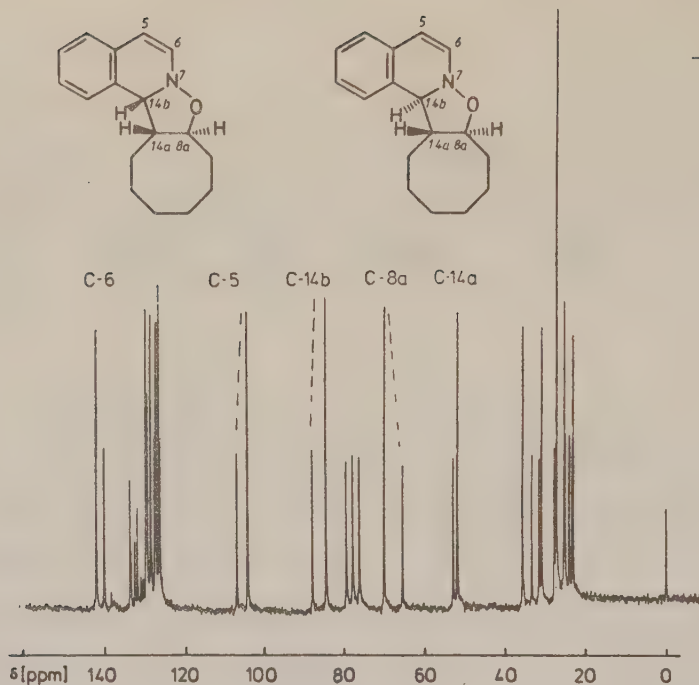


Abb. 50. ^{13}C -NMR-Spektrum von 268/269 in CDCl_3 bei 20.151 MHz

dukt in Klammern). Die olefinischen C-5 und C-6 absorbieren bei 1,2-Dihydroisochinolin 96 sehr unterschiedlich, hier bei 103.0 (105.7) und 140.4 (138.5).

Im Produkt aus E,Z-COD und 267 traten 270 und 271 im 20:80-Verhältnis in 91-proz. Ausbeute auf, wobei das Hauptprodukt 271 kristallisierte. Mit δ 3.90 besitzt das 14b-H von 271 im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 51) eine ähnliche Verschiebung wie 14b-H des Norbornenaddukts 272 (δ 3.77), das von FINKE 96 dargestellt wurde. Auch das 8a-H - vom ddd sind 7 Linien zu sehen - absorbiert bei δ 4.06 nur wenig verschieden von 8a-H (3.70) in 272; eine analoge relative Konfiguration von C-14a und C-14b in 271 und 272 ist daher wahrscheinlich; die Konfigurationszuweisung von FINKE ist allerdings entgegengesetzt zu meiner. Der Ver-

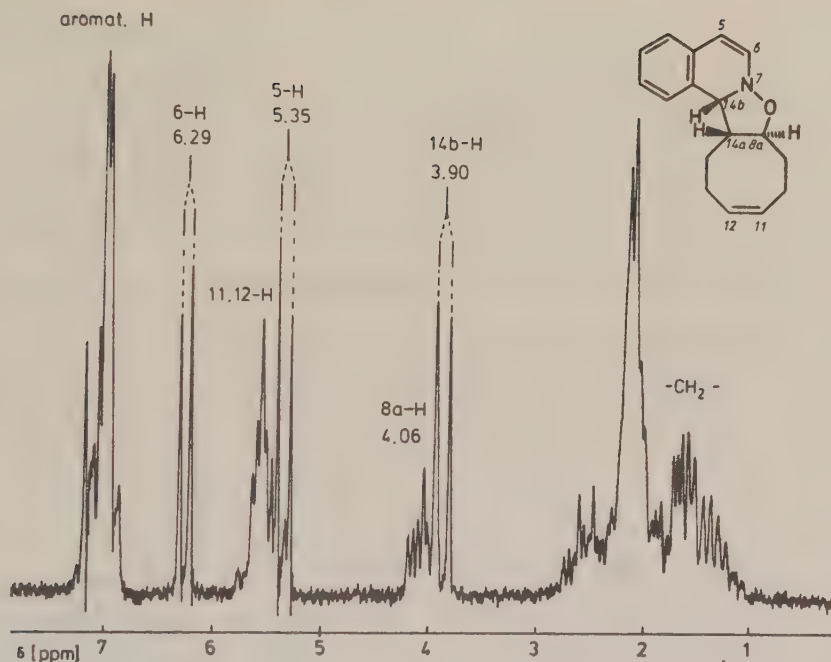
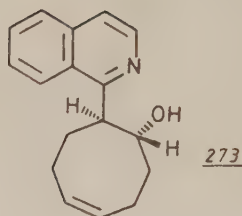
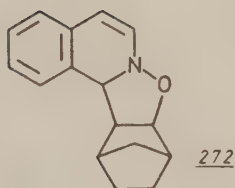


Abb. 51. ^1H -NMR-Spektrum von 271 in CDCl_3 bei 80 MHz

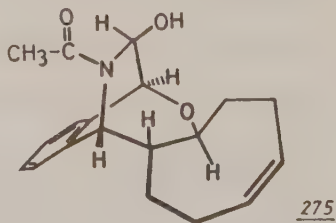
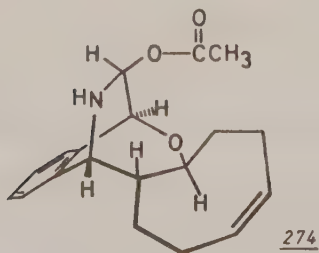
gleich der ^1H -NMR-Verschiebungen der 14b-H der Isomeren 270 und 271 mit anderen Nitron-Addukten (Tab. 10, S. 114) legt eine cis-vic-Beziehung von 14a, 14b-H in 271 nahe. Die stereochemische Betrachtung favorisiert allerdings 270; die Zuordnung der relativen Konfiguration ist daher nicht frei von Zweifeln.

Die Massenspektren der Addukte zeigen neben den Molekülpeaks bei $m/e = 255$ (268/269) bzw. 253 (270/271) die Signale des Isochinolin-N-oxid-Radikalkations (Basispeak) und des Isochinolins bei 145 bzw. 129; wie bei den Isochinolin-N-phenylimid-Addukten (S. 122) kommt es also zur 1,3-dipolaren Cycloreversion.



Reaktion der Isochinolin-N-oxid-Addukte 270/271 mit Essigsäure

Die Addukte des Isochinolin-N-oxids mit den E-Cyclooctenen waren wie die Isochinolin-N-arylimid-Addukte 248-251 äußerst säurelabil und ließen sich nicht unzersetzt chromatographieren. In Analogie zu 248 vermutete ich im Produkt aus 270/271 die Verbindung 273 als Ergebnis einer intramolekularen β -Eliminierung; ein derartiges Produkt ließ sich aber nicht isolieren. Auch Versuche von FINKE, ein Produkt der säurekatalysierten Umlagerung von 272 zu finden, blieben ohne Erfolg ⁹⁶.



Die Bedingungen, die oben bei der Umlagerung von 248 $\rightarrow$ 252 erfolgreich waren (Eisessig in Chloroform), überführten 270/271 zu 38 % in ein kristallines Produkt mit Schmp. 195 - 196°C, das sich als um ein Molekül Essigsäure schwerer erwies als das Edukt; dies folgte aus dem Molekülpeak bei $m/e = 313$ sowie aus der Elementaranalyse. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten stehen in gutem Einklang mit der Struktur 274, wenngleich auch 275 nicht auszu-

schließen ist.

Im ^1H -NMR-Spektrum von 274 (Abb. 52) erkennt man ein verbreitertes Singulett bei δ 5.15 sowie 2 Dubletts bei 4.51 und 5.50 mit $J = 2.1$ Hz. Das Dublett bei 5.50 Hz ist dem Multiplett der olefinischen 8,9-H überlagert und könnte dem Halbaminal-H entsprechen, das aufgrund des Diederwinkels (nahe 90°) die kleine Kopplung zum 2-H zeigt. Das Singulett bei 5.15 läßt sich dem 5-H zuordnen; die fehlende Kopplung zum 5a-H spricht für die *exo*-Anellierung des 8-gliedrigen Ringes am C-5a, der relativen Konfiguration in 271 entsprechend.

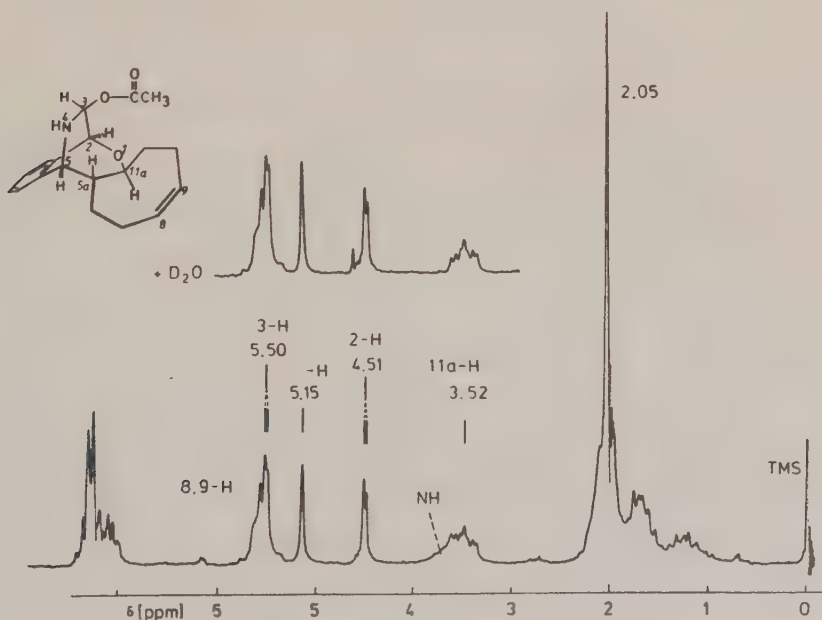


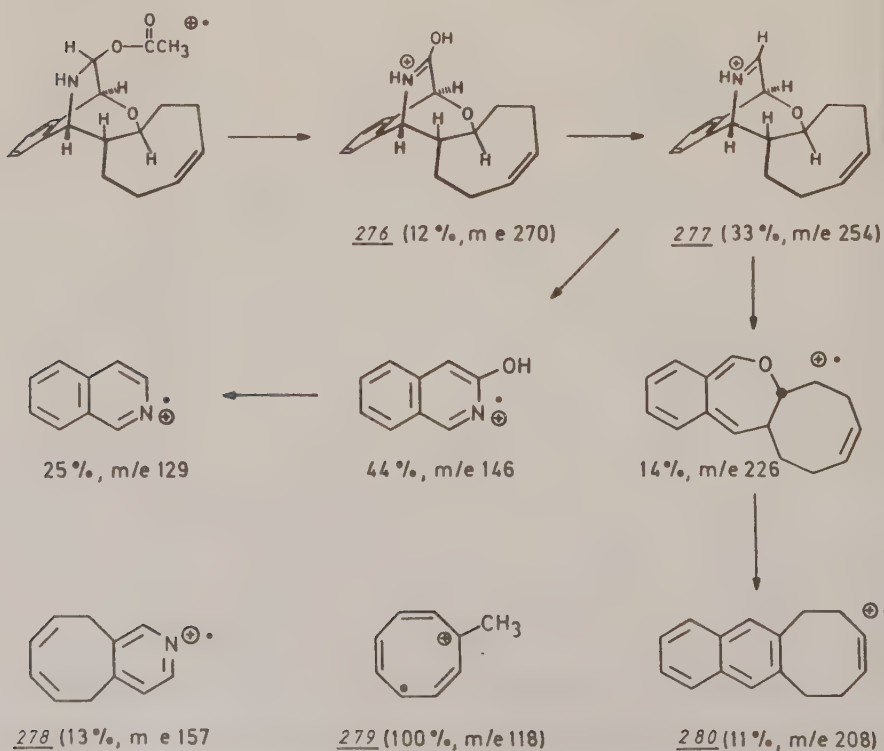
Abb. 52. ^1H -NMR-Spektrum von 274 in CDCl_3 bei 80 MHz

Das 11a-H bei 3.52 besitzt eine ddd-Struktur mit Kopplungskonstanten von angenähert 10, 7 und 3 Hz und wird von dem breiten Signal des NH bei 3.75 überlagert, welches bei D_2O -

Zugabe verschwindet.

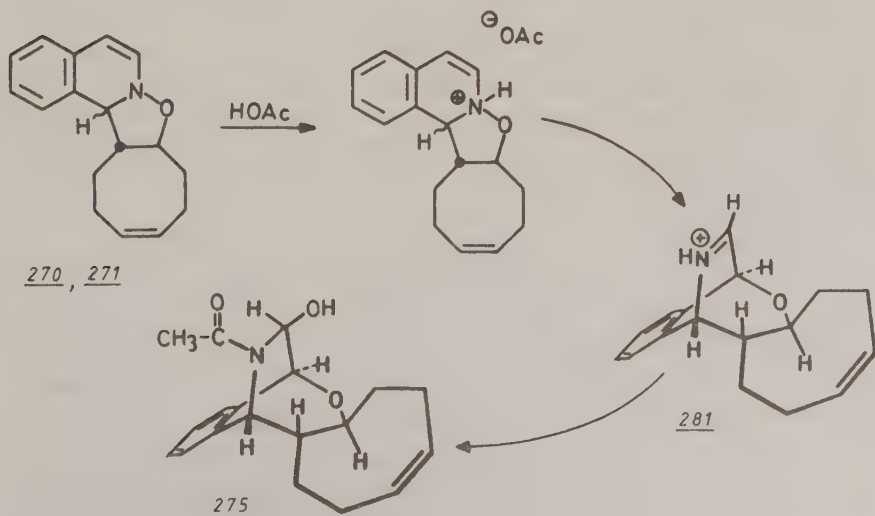
Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 274 zeigt 5 aliphatische CH bei δ 49.6 - 83.1 . Das Signal bei tiefstem Feld sollte das C-3 sein, wobei δ 83.1 gut mit Verschiebungen anderer Halbaminale ⁴⁵ übereinstimmt. Die Dubletts bei 52.8, 69.6 und 76.6 sind den Heteroatom-entschirmten C-5, C-11a und C-2 zuzuordnen. Das CO-Signal bei 169.0 läßt keine Unterscheidung zwischen dem Ester 274 und dem Amid 275 zu, schließt aber eine salzartige Struktur aus.

Das IR-Spektrum zeigt die Carbonylbande bei 1650 cm^{-1} , die eher



für die Amidstruktur 275 spricht, obwohl eine besonders günstige Wasserstoffbrücke mit dem NH in 274 auch eine kräftige Verschiebung zu kleinen Wellenzahlen bewirken mag. Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak bei $m/e = 313$ mit 53 %, aus dem unter Abspaltung von Acetyl bzw. Acetoxyl die Fragmente $m/e = 270$ (276) und 254 (277) zu 12 bzw. 33 % hervorgehen. Die weiteren Zuordnungen der Fragmente sind - mit Ausnahme des Isocholino-
lin-Radikalkations - recht spekulativ. Das Kation m/e 208 wird dem Cycloocta-anellierten Naphtalin 280 zugeschrieben. Phantasieprodukte sind auch die Fragmente 278 und 279. Die Strukturen 274 oder 275 bedürfen weiterer Bestätigung.

Wie läßt sich die Bildung von 274 verstehen? Ein möglicher Mechanismus sei vorgeschlagen. Als Primärschritt wäre eine N-Protonierung von 270/271 anzunehmen. Diese destabilisiert die N-O-Bindung und löst eine Allylverschiebung zum Brückenring-
Iminium-Ion 281 aus; letzteres stabilisiert sich unter Addition des Acetat-Ions zu 274. Eine Transacetylierung zu 275 ist sehr



wohl möglich. Das im MS zu 33 % beobachtete Fragment $M^+ - CH_3CO_2$ würde eine Rückkehr zu 274 erfordern. Die suprafaciale sigma-trope 1,3-O-Alkyl-Verschiebung steht nicht im Widerspruch zum Prinzip der Erhaltung der Orbitalsymmetrie, da die Reaktion über eine formale Inversion am Sauerstoff erlaubt ist. Für solche Allylverschiebungen von O-Funktionen gibt es viele Beispiele.



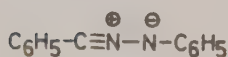
symmetrie-erlaubt



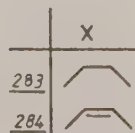
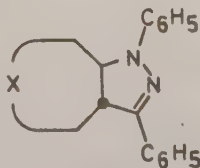
verboten

4.6. Diphenylnitrilimin (282)

Benzonitril-N-phenylimin (282), ein nicht in Substanz isolierbarer 1,3-Dipol, hat sich in der Vergangenheit gegenüber den unterschiedlichsten Dipolarophilen als hochaktiv erwiesen. Studien im Münchner Arbeitskreis ^{97,53,54} zeigten die besondere Bereitschaft zur Addition an gespannte bicyclische Olefine. Auch die Anlagerung an cis-Cycloocten findet sich schon beschrieben ⁹⁷.



282



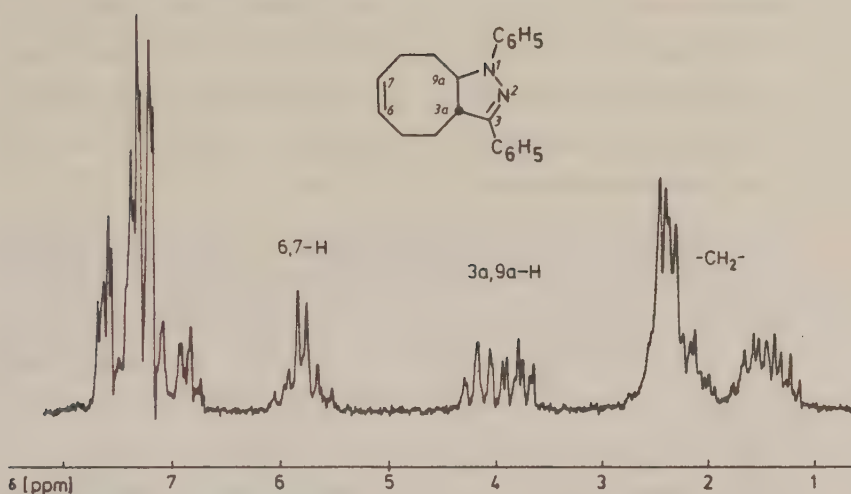
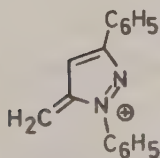


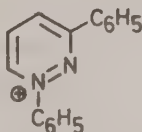
Abb. 53. ^1H -NMR-Spektrum von 284 in CDCl_3 bei 80 MHz

Freisetzung von 282 aus dem Benzphenylhydrazidchlorid mit Triethylamin in Benzol in Gegenwart von E-CON bzw. E,Z-COD erbrachte 95 bzw. 96 % der 1:1-Addukte 283 und 284 in Form blaßgelber Nadeln. Das ^1H -NMR-Spektrum von 284 (Abb. 53) weist für 3a- und 9a-H jeweils eine ddd-Struktur bei δ 3.75 und 4.13 auf, wobei allerdings wegen des geringen Verschiebungsunterschieds von 0.38 ppm eine Auswertung nach erster Ordnung nicht sinnvoll ist. Die Massenspektren von 283 und 284 zeigen neben den Mole-

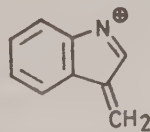


285a

$m/e = 233$



285b

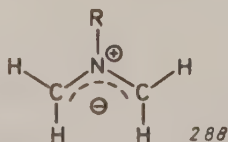
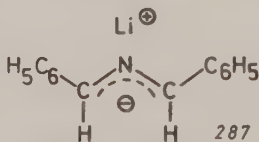


286 $m/e = 130$

külpeaks bei m/e 304 bzw. 302 ein Fragment der Masse 233, das dem Methylenpyrazolium- oder dem Pyridazinium-kation 285 entsprechen könnte; bei 283 tritt es als Basispeak, bei 284 zu 48 % auf. Vielleicht ist das Fragment $m/e = 130$ das bekannte ⁹⁸ Methylenindoliumion 286.

4.7. Rektionen mit Azomethin-yliden und 2-Azaallyl-anionen

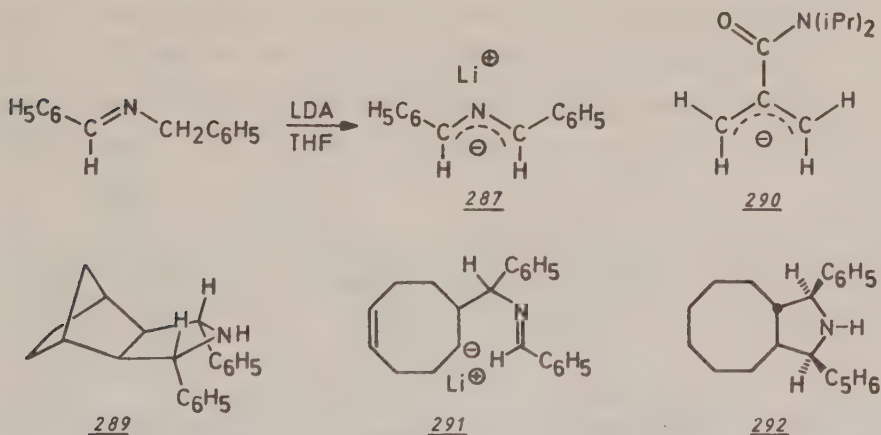
In Anlehnung an die Arbeiten von KAUFFMANN ⁹⁹ über die Addition von 2-Azaallyl-anionen (287) fand ich eine hohe Reaktivität derselben gegenüber E-Cyclooctenen, die zum Vergleich mit der Addition von Azomethin-yliden (288) motivierte. Additionen der Azomethin-ylide ¹⁰⁰ an E-Cylooctene wurden bisher nicht beschrieben. Zudem eröffnete eine neue Methode zur in situ-Erzeugung von Azomethin-yliden aus N-Oxiden ^{101,102} die Möglichkeit, auf einfachem Wege zu einem bindungssymmetrischen chiralen 1,3-Dipol zu gelangen, der eine Auftrennung der racemischen E-Olefine in diastereomere 1:1-Addukte erlauben sollte.



4.7.1. Reaktionen mit 1,3-Diphenyl-2-azaallyl-anion

Allyl-anionen sind schlechte Partner in Cycloadditionen, obwohl es sich bei dem Allylanion um den elektronischen Prototyp des 1,3-Dipols handelt ^{103,104}. Bei der symmetrie-erlaubten konzer-tierten Cycloaddition nach WOODWARD und HOFFMANN ¹⁰⁵ ist jeder der beiden Reaktanden Donor und Acceptor für ein bindendes Elektronenpaar. Das Allyl-anion ist zwar nucleophil, aber kaum

elektrophil; daher seine geringe Eignung. Durch isoionischen Ersatz des zentralen C durch N gelangt man zu 2-Azaallyl-anionen, die ungespannte, isolierte CC-Doppelbindungen, wie z.B. in Cyclohexen, nicht angreifen. Dagegen fand man bei Umsetzung des Norbornadiens mit 1,3-Diphenyl-2-azaallyl-lithium (287) 33 % des exo-Addukts 289 ⁹⁸. Die bisher beobachtete Reaktivitätssteigerung beim Übergang vom Norbornen zu trans-Cycloocten ließ hier Umsetzungen mit besseren Ausbeuten erwarten.



Auch die Frage der Stereospezifität erschien hier von Interesse: Die von KAUFFMANN ¹⁰⁶ gefundenen 1,3-anionischen Cycloadditionen zeigten sich stereospezifisch mit Ausnahme der Reaktion des Allylanions 290 mit Azobenzol, die nachweisbar zweistufig verläuft. Eine zweistufige Reaktion der trans-Cyclooctene über 291 sollte stärker von der Lösung der Ringspannung profitieren, als eine konzertierte Reaktion, da der Übergangszustand für die Bildung von 291 spät auf der Reaktionskoordinate liegt.

Umsetzung von E-CON mit 287, wie bei KAUFFMANN aus N-Benzylidenbenzylamin und Lithium-diisopropylamid (LDA) bereitet¹⁰⁶, ergab in 5 Tagen bei Raumtemperatur 58 % 292 als farblose kristalline Verbindung mit Schmp. 112 - 114°C. Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 54) weist Dubletts für das 1-H und 3-H bei δ 3,64 und 4,46 auf. Da 287 bei Darstellung durch Deprotonierung des Imins in seiner stabilen trans,trans-Anordnung gebildet wird, müssen sich die Phenylreste nach konzertierter Reaktion cis-ständig wiederfinden. Auch schließt das Auftreten zweier Dubletts eine trans-Anordnung aus, da C₂-symmetrische Strukturen resultieren würden. Eine zusätzliche Bestätigung von 292 bot das ¹³C-NMR-Spektrum: Man beobachtet unterschiedliche δ -Werte für C-3a und C-9a (45,6 und 52,6) sowie für C-1 und C-3

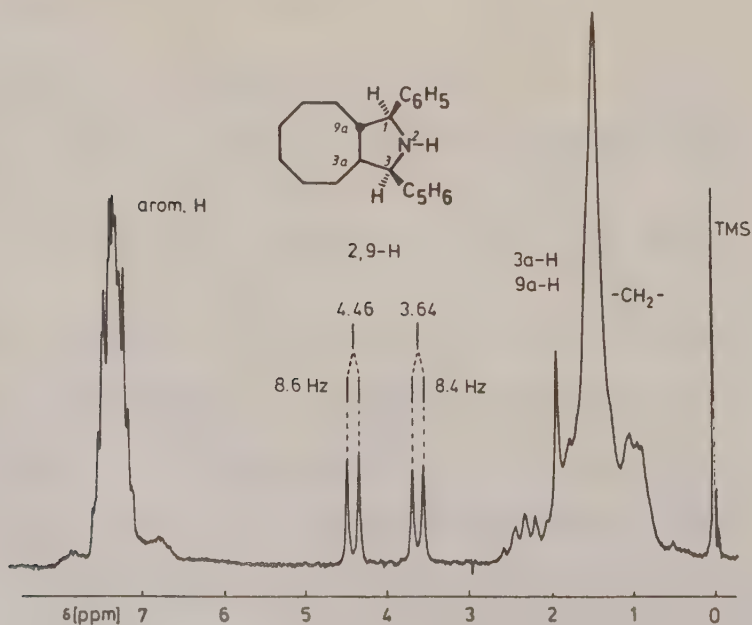
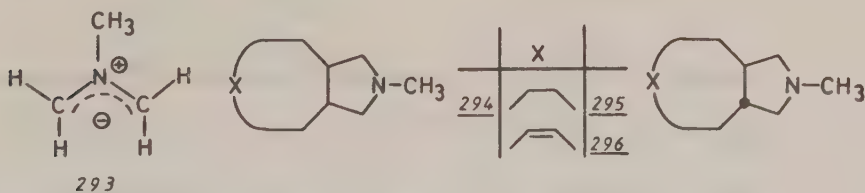


Abb. 54. ¹H-NMR-Spektrum von 292 in CDCl₃ bei 80 MHz

(65.0 und 70.2) Auch die δ_C der 6 Methylengruppen sind verschieden. Im Massenspektrum von 292 tritt das Diphenylazaallyl-Radikalkation als Basispeak auf. Die Mutterlauge von 292 der Reaktion wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie nach Produkten der nicht-stereospezifischen Addition untersucht, ohne einen Hinweis zu finden.

4.7.2. N-Methylenmethylamin-N-methyld (293)

Der nicht stabilisierte Grundkörper 293 der Azomethin-ylide bereiteten BEUGELMANS, NEGRON und ROUSSE¹⁰¹ aus Trimethylamin-oxid mit 4 Äquivalenten LDA bei -78°C . 293 addierte sich in hohen Ausbeuten an einfache Olefine; mit Z-CON ergaben sich gar 90 % 294.



Diese guten Ausbeuten ließen sich in eigenen Experimenten mit E-CON und E,Z-COD nicht erreichen. Ich erhielt 26 bzw. 73 % der Pyrrolidine 295 bzw. 296 als farblose Öle, die als Pikrate charakterisiert wurden. Die ^1H -NMR-Spektren sind bei 80 MHz zu gering aufgelöst, um Signale der Ringprotonen zu interpretieren. Lediglich die N-Methyl-Singulets bei δ 2.29 (295) und 2.26 (296) sind zu erkennen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von 296 (Abb. 55) weist symmetrie-bedingt nur 6 Signale auf: Bei tiefstem Feld (δ 130.0) findet man die olefinischen C-6,7 ähnlich wie bei Z-Cycloocten (130.4). Die N-benachbarten C-1,3 geben ein Triplet bei 64.6, während die N-Methylgruppe mit 42.3 bei

höherem Feld absorbiert als die Ringanellierungs-Positionen C-3a,9a bei 43.4.

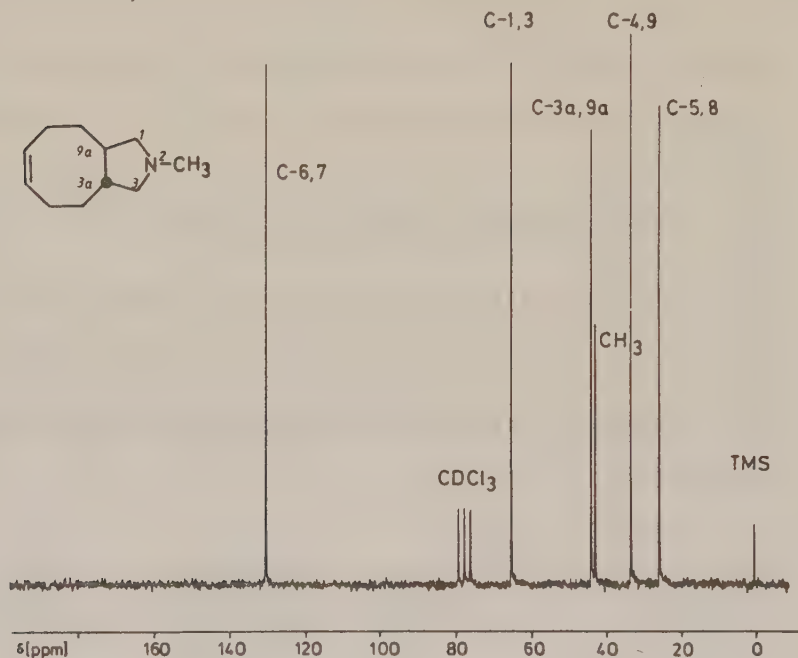
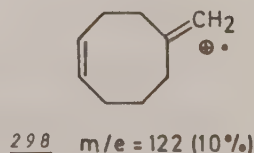
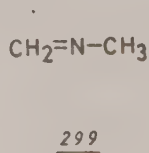
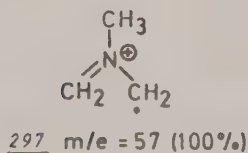


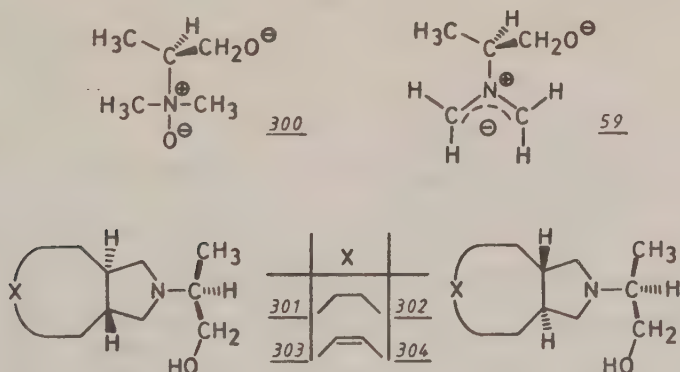
Abb. 55. ^{13}C -NMR-Spektrum von 295 bei 20.151 MHz, rauschentkoppelt

Das Massenspektrum des Pyrrolidins 296 zeigt den Molekülpeak bei m/e 165 zu 76 %. Als wichtigste Fragmentierung wurde Cyclo-reversion zum Radikalkation 297 mit $m/e = 57$ (Basispeak) und dem Olefin beobachtet. Auch das Methylenecycloocten 298 - Abspaltung von Metylenmethyamin 299 - tritt zu 10 % auf.



4.7.2. Reaktionen eines chiralen Azomethin-ylids 59 mit E-Cyclooctenen

Das (S)-2-(N,N-Dimethylamino)-propanol-N-oxid (300) ließ sich einfach aus Alanin in chiraler Form, allerdings nicht wasserfrei, erhalten (siehe S. 148). Die Freisetzung des Azomethin-ylids wurde mit 8 - 11 Äquiv. LDA vorgenommen, da zunächst der Alkohol deprotoniert wird. Mit E-CON erhielt man 17 % des Diastereomeren-Gemisches 301/302 als blaßgelbes Öl. Die Ausbeute mit E,Z-COD ist mit 24 % nur geringfügig besser, allerdings gelang hier die Abtrennung eines Diastereomeren durch Kristallisation.



In dem ^1H -NMR-Spektrum des Isomeren-Gemisches 303/304 erkennt man zwei Dubletts für die C-CH₃ bei δ 0.98 und 1.00, von denen letzteres dem kristallinen Isomeren entspricht, dessen ^1H -NMR-Spektrum (die Zuordnung zu diesem Diastereomer ist willkürlich) Abb. 56 zeigt. Die diastereotopen 1'-H geben zusammen mit dem 2'-H ein ABC-Teilspektrum, wobei das nicht aufgelöste 2'-H zusätzlich mit 6.6 Hz zu 3'-H₃ koppelt. Das signalarme Massen-

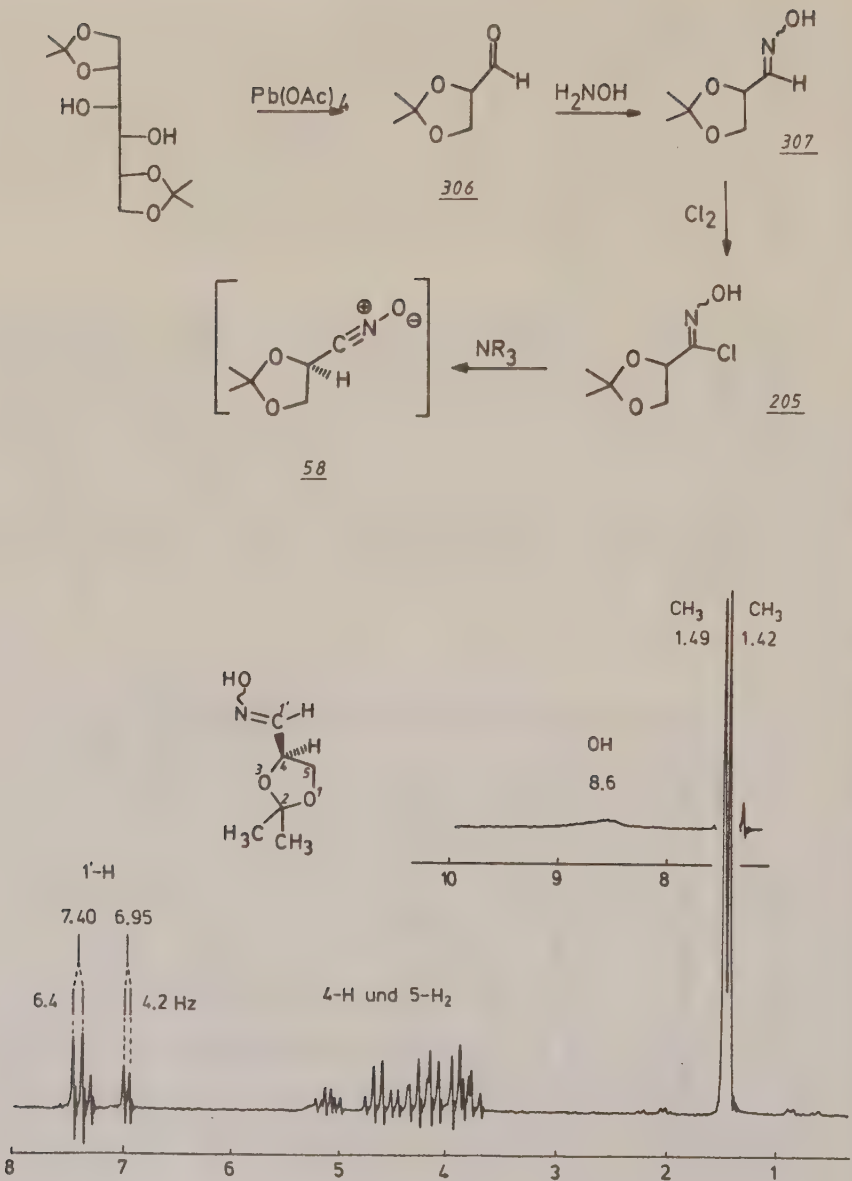


Abb. 57. ^1H -NMR-Spektrum von 307 in $CDCl_3$

umacetat abgepuffert wurde. Nach Destillation im Hochvakuum erhielt man 52 % 205 als reines Stereoisomeres in farblosen, bei 0°C lagerungsfähigen Kristallen mit Schmelzpunkt 94 - 96°C. Das ^1H -NMR-Spektrum von 205 (Abb. 58) weist zwei Methyl-Singulets für die diastereotopen CH_3 -Gruppen bei δ 1.41 und 1.52 aus. Die Protonen des Dioxolanringes geben ein ABC-Spektrum, das hier nahezu zum A_2B -Typ entartet ist.

Aus 205 wurde das Nitriloxid in bekannter Weise ¹⁰⁹ mit Triethylamin in Gegenwart des Dipolarophils in Freiheit gesetzt. Kurze Zeit, nachdem ich die Synthese von 205 ausgeführt hatte berichtete E.J. THOMAS ¹¹⁰ über dieselbe Verbindung, wobei weder die Oxime, noch das Hydroximsäurechlorid rein isoliert

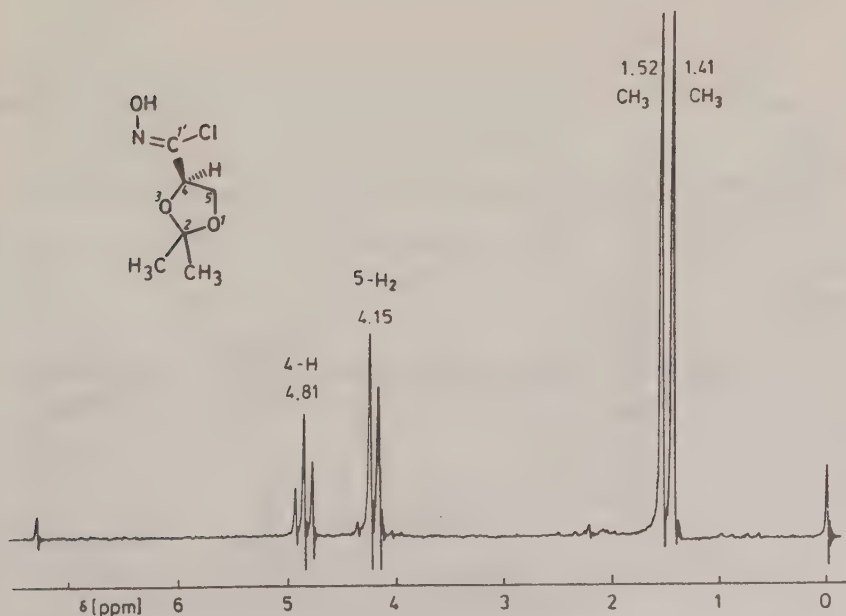


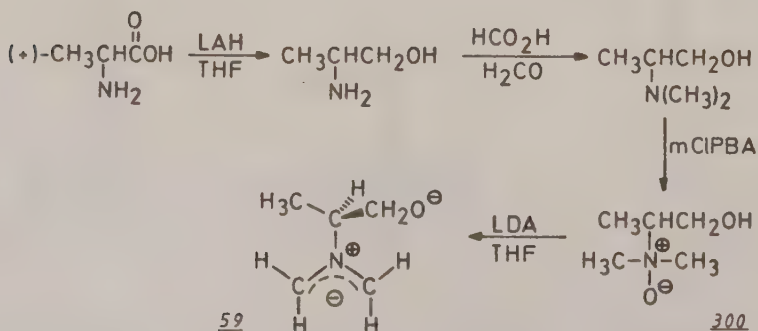
Abb. 58. ^1H -NMR-Spektrum von 205 in CDCl_3 bei 80 MHz

wurden. Zum Test der Enantiomeren-Reinheit von 205 wurde eine Probe in CDCl_3 mit zunehmenden Mengen des chiralen Shift-Reagenz $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ im ^1H -NMR-Spektrum geprüft. Man fand keinerlei Hinweis auf die Aufspaltung eines der Signale unter dem Einfluß des Lanthaniden-Komplexes.

5.3. (S)-N-(1-Hydroxy-2-propyl)-N-methylenamin-N-methylid (59)

Azomethin-ylide gehören zu den wenigen bindungssymmetrischen 1,3-Dipolen, bei denen das Problem der Regiochemie bei der Addition an unsymmetrische Dipolarophile wegfällt. Meine Idee war es, ein chirales Azomethin-ylid einzusetzen, um die Struktur des E,E-Cyclooctadiens zu klären. Als Vorstufe bot sich das N-Oxid 300 an, das auf dem nachstehend skizzierten Weg dargestellt wurde.

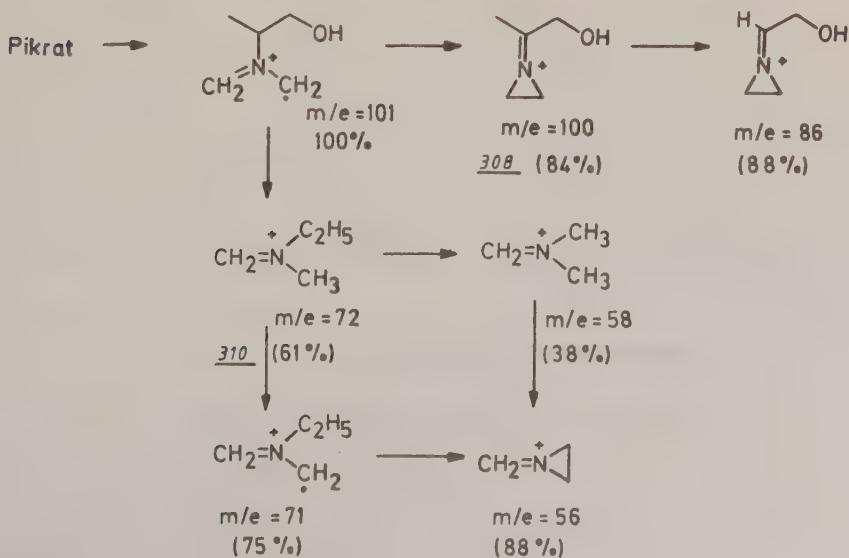
Ausgehend von (S)-Alanin reduzierte man mit Lithiumalanat zum Alaninol 111 und methylierte mit Formalin und Ameisensäure nach Leuckart-Wallach. Die Überführung ins N-Oxid gelang mit m-Chlorperbenzoesäure unter Vermeidung wäßriger Medien. Auf diese Weise ließ sich das sehr hygroskopische 300 rein, aber



nicht völlig wasserfrei gewinnen. Das ^1H -NMR-Spektrum von 300 zeigt ein Dublett bei δ 1.26 für 3- H_3 und zwei Singulets für die diastereotopen N- CH_3 bei 3.18 und 3.26. Die 1- H_2 und 2-H ergeben ein ABC-Teilspektrum bei δ 3.3 - 4.0.

Die Elementaranalyse erfolgte über das Pikrat. Dessen Massenspektrum zeigt als Basispeak das Radikalkation des Azomethinylids mit $m/e = 101$. Von hier erfolgt die weitere Fragmentierung zu einer Reihe von Iminium-Strukturen wie z.B. 308 und 309.

Aus 300 ließ sich das Azomethinylid 59 mit 8 - 10 Äquivalenten LDA freisetzen und in situ an Dipolarophile addieren. Diese Reaktionsweise ist naturgemäß auf basenstabile Dipolarophile beschränkt, eignet sich daher nicht als universelle Methode. Es ist anzunehmen, daß die neuen Methoden von PADWA und CHEN ¹¹², die ohne Basenzusatz auskommen, hier Fortschritte bringen.



6. Reaktionskinetische Messungen

6.1. Methodik der Konzentrationsbestimmung

Geschwindigkeitskonstanten sind ein Maß für den Aktivierungsbedarf chemischer Reaktionen; kinetische Messungen sind wohl immer noch das beste Werkzeug, um die Natur der Übergangszustände zu beleuchten. Die UV-Eigenabsorption der Diene und 1,3-Dipole und in einigen Fällen charakteristische IR-Banden erlauben die spektrophotometrische Verfolgung der Cycloadditionen anhand der Abnahme der Dien- bzw. 1,3-Dipol-Konzentration. Extinktionskoeffizienten, Wellenlängen und Solventien sind in Tab. 24 S. 267 verzeichnet. Die Chromophore von Dien bzw. 1,3-Dipol sind in den Addukten nicht mehr vorhanden; eine störende Absorption der Addukte kann dennoch auftreten, wenn andere farbgebende Strukturen erhalten bleiben oder gebildet werden. Beispiele hierfür sind die Reaktionen mit dem C-4-Nitrobenzoyl-N-phenylnitron (220) und dem Tetrachlor-o-chinon (76). Im ersten Fall verbleibt die 4-Nitrobenzoyl-Gruppe als Chromophor im Addukt; im zweiten bildet sich ein α -Diketon das zur gelben Färbung Anlaß gibt. Die Extinktion gefärbter Addukte bei der Meßwellenlänge ist in der Regel niedriger als die der Edukte und läßt sich bei der Auswertung rechnerisch berücksichtigen (siehe 6.2.).

6.2 Formalkinetische Behandlung

Für die Auswertung der kinetischen Messungen wurde die Gültigkeit des Geschwindigkeitsgesetzes zweiter Ordnung vorausgesetzt. Die Gleichung für die Reaktion zweiter Ordnung (Gl. 1) geht bei großem Überschuß einer Komponente in jene pseudoerster



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_2 [A] [B] \quad (1)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{1\psi} [A] \quad (2)$$

$$[B]^t = [B]^o - [A]^o + [A]^t \quad (3)$$

$$k_2 t = \frac{1}{([B]^o - [A]^o)} \ln \frac{[A]^o ([B]^o - [A]^o + [A]^t)}{[B]^o [A]^t} \quad (4)$$

$$k_{1\psi} t = \ln \frac{[A]^o}{[A]^t} \quad (5) \qquad E = \epsilon c d \quad (6)$$

Ordnung über (Gl. 2). Nach Integration der Geschwindigkeitsgleichungen erhält man die allgemein anwendbaren Gl. (4) und (5), wobei Index "o" Startwerte, "t" zeitabhängige Werte und "∞" Endwerte kennzeichnet. Die Gleichungen berücksichtigen schon, daß die Dien- bzw. 1,3-Dipol-Konzentration die Umsatzvariable bildet; die Materialbilanz (Gl. 3) ist bereits eingearbeitet. Einfache algebraische Umformungen, die nur die Proportionalität von Konzentration und Extinktion (Gl. 6) voraussetzen, ergeben die zur Auswertung der UV-Messungen geeigneten Gl. (7) und (8), in denen die Variable E^t nur einmal vorkommt. Werden mehr als 10 Äquivalente desjenigen Reaktionsteilnehmers eingesetzt, der nicht der Extinktionsmessung unterliegt, wertet man als Reak-

tion pseudoerster Ordnung nach Gl. (8) aus. Da die Halbwertszeit der Reaktion erster Ordnung konzentrations-unabhängig ist, kann man die Konzentration unmittelbar durch die Extinktion ersetzen. Division des $k_{1\psi}$ der Gl. (8) durch die als konstant betrachtete Konzentration des im Überschuß befindlichen Teilnehmers - man pflegt die Konzentration bei 50 % Umsatz einzusetzen - führt zu k_2 .

$$k_2 t = \frac{1}{([B]^0 - [A]^0)} \ln \left[\frac{([B]^0 - [A]^0) E^0}{[B]^0 E^t} + \frac{[A]^0}{[B]^0} \right] \quad (7)$$

$$k_{1\psi} t = \ln \frac{E^0}{E^t} \quad (8)$$

$$E^0 = \epsilon_A [A]^0 d \quad (9)$$

$$E^t = \epsilon_A [A]^t d + \epsilon_C ([A]^0 - [A]^t) d \quad (10)$$

Für $B^0 \gg A^0$ gilt: $E^\infty = \epsilon_C [A]^0 d \quad (11)$

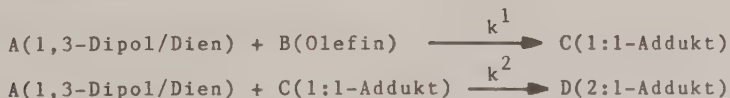
$$k_2 t = \frac{1}{([B]^0 - [A]^0)} \ln \frac{[A]^0 ([B]^0 - [A]^0) (\epsilon_A - \epsilon_C) d + (E^t - \epsilon_C [A]^0 d)}{E^t - \epsilon_C [A]^0 d} \quad (12)$$

$$k_{1\psi} t = \ln \frac{E^0 (\epsilon_A - \epsilon_C)}{\epsilon_A E^t - \epsilon_C E^0} \quad (13)$$

Diese einfachen Gleichungen sind zur Auswertung von UV-kinetischen Messungen nur anwendbar, wenn weder das Cycloalken, noch das Reaktionsprodukt eine Absorption bei der Meßwellenlänge zeigt. Ist dies dagegen der Fall, dann muß es bei der Auswertung berücksichtigt werden. Die Eigenabsorption des Olefins störte nur in einem Fall, nämlich bei der Zweitaddition von Mesitylnitriloxid an E,E-COD; sie wurde wegen des großen Überschusses an Olefin und des vergleichsweise kleinen ϵ -Werts als konstanter Wert von der beobachteten Extinktion abgezogen.

Bei Eigenabsorption des Adduktes, ϵ_C , gelten für die Extinktionen die Beziehungen (9), (10) und (11). Auflösen nach A^0 bzw. A^t und Einsetzen in die Gleichungen (3) und (4) ergibt nach einfachen Umformungen die Beziehungen (12) und (13), mit denen die Auswertung erfolgt.

Bei den doppelt ungesättigten Olefinen (Z,Z-, E,Z- und E,E-COD) liegen die Verhältnisse komplizierter. Das 1:1-Addukt einer primären Addition kann ein zweites Dien/Dipol-Molekül binden und in ein oder mehrere 2:1-Addukte übergehen. Es handelt sich um den Fall konkurrierender Parallelreaktionen zweiter Ordnung¹¹³.



Ein exakter Lösungsweg für den allgemeinen Fall wurde bisher nicht beschrieben, obwohl dieses kinetische System nicht selten ist (z.B. Verseifung der Ester zweibasiger Säuren). Die bekannten Lösungen¹¹⁴ sind in der Regel Näherungen und praktisch schlecht zu handhaben. Die Behandlung wird für zwei Grenzfälle,

die von meinen Systemen weitgehend erfüllt werden, stark vereinfacht.

Der einfachste Fall liegt vor, wenn $k^1 \gg k^2$ ist, d.h. die Erstaddition an das Olefin wesentlich schneller ist als die Zweitaddition. In diesem Falle wird die Folgereaktion vernachlässigt. Dies ist bei allen Reaktionen des E,Z-COD erfüllt, da die gespannte E-Doppelbindung um viele Zehnerpotenzen schneller reagiert als die Z-Doppelbindung.

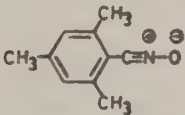
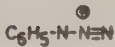
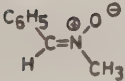
Bei Z,Z- und E,E-COD ist diese Annahme aber nicht selbstverständlich. In Gegenwart von großem Olefin-Überschuß genügt auch ein kleinerer Geschwindigkeitsunterschied ($4 k^1 \geq k^2$), um die Kinetik als einfache Reaktion ohne Folgereaktion auszuwerten, vor allem, wenn nicht bis zu hohen Umsätzen ausgewertet wird. Diese Voraussetzungen sollten für Z,Z- und E,E-COD erfüllt sein, lassen sich doch die 1:1-Addukte der betreffenden Reaktionen in guten Ausbeuten isolieren. Bei Auswertung bis ca. 50 % Umsatz macht man auch hier mit der Vernachlässigung der Zweitaddition keine allzugroßen Fehler. Die Tatsache, daß jedes Olefinmolekül zwei gleich reaktive Doppelbindungen besitzt, wirkt sich mit Faktor zwei in der Geschwindigkeitsgleichung (14) aus und muß bei der Auswertung berücksichtigt werden.

$$-\frac{d[A]}{dt} = 2 k_2 [A] [B] \quad (14)$$

6.3. Resultate

Ein kinetischer Vergleich der Reaktionen von E- und Z-Cyclooctenen sollte über die $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte Rückschlüsse auf die Beziehung von Ringspannung und Reaktivität der Olefine erlauben. Ein erstes Beispiel für den Vergleich von E- und Z-CON-Addition an Mesitonitriloxid (177) wurde bereits von BIANCHI ⁸⁸ behandelt, wobei er einen Geschwindigkeitsvorsprung von 7300 zugunsten von E-CON fand, $\Delta\Delta G^\ddagger = 5.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ entsprechend.

Tab. 14. Literatur-Daten kinetischer Messungen mit E- und Z-CON (k_2 in $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)

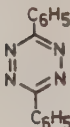
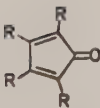
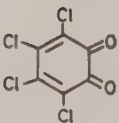
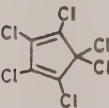
Dipol	Solvens	Temp.	k_2			Lit.
	Ethanol	25°C	$10^5 k_2$	48100	6.57	88
	CCl_4	25°C	$10^7 k_2$	6800	-	91
	Toluol	85°C	$10^6 k_2$	5110	-	91

Auch WHITHAM ⁹¹ führte einige kinetische Messungen mit E-CON (im Vergleich mit Norbornen) durch, ohne den Gegenstand weiter zu vertiefen.

Tab. 15 gibt eine Übersicht über die von mir bestimmten k_2 -Werte der DIELS-ALDER-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf.

Der kinetische Vergleich der Isomeren Z- und E-COD ergab einen 2400- bis $1.6 \cdot 10^6$ -fachen Geschwindigkeitsvorsprung des letzteren und dokumentiert dessen große Reaktivität, die jedoch von den doppelt ungesättigten E,E-COD und E,Z-COD noch um den Faktor 5 - 35 bzw. 16 - 300 übertroffen wird. Einzig das 3,6-Diphenyltetrazin erlaubte die Messung mit allen Olefinen. Die Additionen an das am wenigsten reaktive Z,Z-COD erfolgten über mehrere Wochen hinweg unter Bedingungen pseudoerster Ordnung.

Tab. 15. Geschwindigkeitskonstanten k_2 [$M^{-1}s^{-1}$] der Diels-Alder-Reaktionen bei 25°C

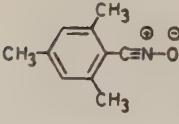
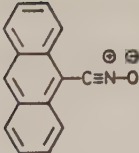
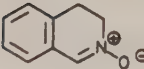
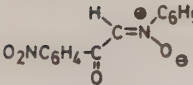
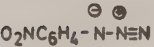
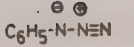
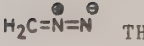
Dien	Solvens	k_2					
	Dioxan	$10^7 k_2$	3.23	13.5	$2.13 \cdot 10^7$	-	$803 \cdot 10^7$
	CH_2Cl_2	k_2	-	-	6.33	225	-
	CH_2Cl_2	$10^3 k_2$	-	-	9.27	-	3 120
R = C_6H_5							
	CCl_4	$10^5 k_2$	-	8.89	$7.99 \cdot 10^6$	-	-
	CCl_4	$10^7 k_2$	-	1.57	3 750	-	367 000

Die Umsetzungen mit E,Z-COD erforderten dagegen Bedingungen zweiter Ordnung mit größtmöglicher Verdünnung, um Messungen mit konventionellen Methoden zu ermöglichen. Die k_2 -Werte der Umsetzungen mit 60 überstreichen einen Bereich von über 10^9 !

Die Reaktionen mit Tetrachlor-o-benzochinon (76) erwiesen sich als besonders problematisch. Die große Hydrophilie der gelben Addukte mit 1,2-Diketon-Struktur führte zur langsamen Bildung der farblosen Hydrate. Angesichts der geringen Konzentration von 76, wie sie für die UV-spektrophotometrische Messung benötigt wird, hatte die Hydratation selbst in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln ein Absinken der Extinktion unter den zu erwartenden Wert zur Folge. Die Auswertung erfolgte unter der Annahme, daß die Hydratisierung langsamer ist als die Bildung der Diketone. Da Messungen des Extinktionskoeffizienten ϵ_C von 80, offenbar aufgrund unterschiedlicher Hydratisierungsraten, nicht reproduzierbar waren, wurde ϵ_C in Gl. (12) bzw. Gl. (13) so lange variiert, bis Geraden resultierten, die nach k_2 ausgewertet wurden. Bis zu 75 % des Umsatzes erhielt man auf diese Weise reproduzierbare Geraden. Dennoch bieten die k_2 -Werte nur Näherungen.

Mit E-CON reagierte 76 ebenso wie 3,6-Diphenyltetrazin (60) 10^6 mal rascher als das Z-Isomere. Der Tetrazindicarbonester 61 vereinigte sich schon mit Z-CON rasch, so daß sich die Umsetzung mit den E-Olefinen der Meßbarkeit mit klassischen Methoden entzog. Andererseits war die Umsetzung des Tetracyclons (100) mit Z-CON unerträglich langsam.

Tab. 16. Geschwindigkeitskonstanten k_2 [$M^{-1}s^{-1}$] der 1,3-dipolaren Cycloadditionen bei 25°C

Dipol	Solvens	k_2					
	CCl_4	$10^5 k_2$	1.13	5.30	22 500	-	872 000
	CH_2Cl_2	$10^5 k_2$	-	-	15 500	60 200	254 000
	CH_2Cl_2	$10^5 k_2$	-	-	53 200	-	980 000
	Toluol	$10^6 k_2$	2.60	4.46	16 100	-	1 870 000
	Dioxan	$10^5 k_2$	-	4.88	172 000	-	-
	CCl_4	$10^7 k_2$	-	5.24	83 000	-	5 440 000
	CCl_4	$10^7 k_2$	-	1.05	16 900	-	1 140 000
	THF/Cyclo-octan	$10^7 k_2$	-	9.85	141 000	-	-

Ein deutlich geringerer Geschwindigkeitsunterschied für die Reaktionen mit den isomeren Cyclooctenen wurde mit Hexachlorcyclopentadien (92) erhalten; man beobachtete ein Verhältnis von 2400 für das Paar E- und Z-CON. Dagegen entsprach der Geschwindigkeitsvorsprung von E,Z-COD gegenüber E-CON mit Faktor 98 eher dem Wert, der sich mit den anderen Dienen ergab.

Die Umsetzungen mit 1,3-Dipolen zeigten, wie schon in früheren Arbeiten beobachtet^{53,54}, geringere Unterschiede der Reaktionsraten als diejenigen mit Dienen (Tab. 16). Die Verhältnisse erstreckten sich beim Paar Z-CON/E-CON von 3600 bis 35000, bei Z,Z-COD/E,Z-COD 720000 bis 770000. Auch hier zeigten sich E,E-COD und E,Z-COD reaktiver als E-CON, wenngleich weniger markant. Die Arylazide vereinigten sich mit E-CON 16000 mal rascher als mit Z-CON ($\Delta\Delta G^\ddagger \approx 5.7 \text{ kcal Mol}^{-1}$). Für die beiden Nitrone 220 und 221 fand man Geschwindigkeitsverhältnisse von 3600 und 35000. Das Verhältnis gegenüber Mesitonitriloxid (190) wurde zu 4200 (Tetrachlorkohlenstoff) bestimmt, verglichen mit 7300 von BIANCHI⁸⁸ für Ethanol gemessen. Als einziges Diazoalkan zeigte Diazomethan ausreichende Reaktivität, um die Reaktion mit Z-CON (konkurrierend mit dem Eigenzerfall des Diazoalkans) in den Bereich vernünftiger Meßbarkeit zu bringen. Der Eigenzerfall des Diazomethans folgte der ersten Ordnung und wurde in THF/Cyclooctan (1:1) zu $1.12 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ bestimmt; GEITNER⁶⁷ fand in DMF bei 25°C $3.6 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$. Man bestimmte für Z-CON k_2 zu $9.9 \cdot 10^{-7} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$; für das Geschwindigkeits-Verhältnis von E- und Z-CON ergab sich 14300.

6.4. Aktivierungsparameter der Reaktionen mit E- und Z-CON

BIANCHI und MAGGI⁸⁸ bestimmten die k_2 -Werte der Reaktionen von cis- und trans-Cycloocten mit Mesitonitriloxid, über einen Temperaturbereich von 15 bzw. 25°C und ermittelten daraus die Aktivierungsparameter der Tab. 17.

Bimolekulare Reaktionen von Neutalmolekülen pflegen Aktivierungsentropien im Bereich von -20 e.u. aufzuweisen. Größere negative Werte sind charakteristisch für Cycloadditionsreaktio-

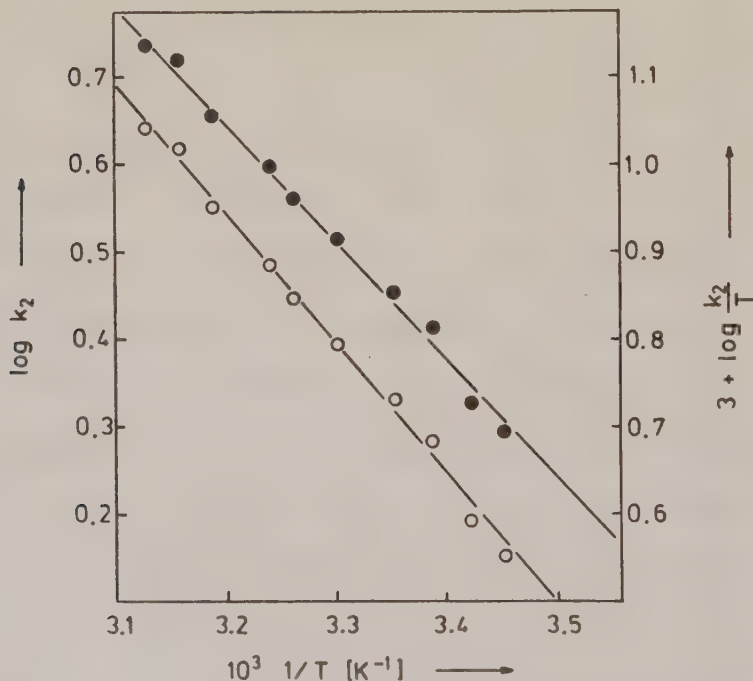


Abb. 59. Reaktion von E-CON mit 3,6-Diphenyltetrazin in Dioxan;
 $\log k_2$ bzw. $\log k_2/T$ als Funktion der reziproken Temperatur

Tab. 17. Aktivierungsparameter der Reaktionen von cis- und trans-Cycloocten mit Mesitonitriloxid ⁸⁸

Olefin	E_A kcal mol ⁻¹	log A	$\Delta S^\ddagger$ e.u.	$\Delta G^\ddagger$ (25°C) kcal mol ⁻¹
cis	18.6 ± 0.3	9.9	-17 ± 1	23.1
trans	10.6 ± 0.3	7.4	-25 ± 1	17.4

nen, da hier der Übergangszustand hohe Anforderungen an die räumliche Anordnung der Reaktionszentren stellt. Der niedrige $\Delta S^\ddagger$ -Wert von 17 e.u. für die Reaktion mit Z-CON ist erstaunlich; typisch sind Werte von -25 bis -35 e.u.!

Zum Vergleich wurden die entsprechenden Reaktionen des 3,6-Diphenyltetrazins mit denselben Olefinen von 25 - 50°C und 16.5 - 46.5°C gemessen. Aus den Diagrammen der Auftragung von log k_2 gegen 1/T bzw. log k_2/T gegen 1/T (Abb. 56,57) erhielt ich die in Tab. 18 wiedergegebenen Aktivierungsparameter.

Tab. 18. Aktivierungsparameter der Reaktionen von 3,6-Diphenyltetrazin mit cis- und trans-Cycloocten

Olefin	E_A kcal mol ⁻¹	$\Delta H^\ddagger$ kcal mol ⁻¹	$\Delta S^\ddagger$ e.u.	$\Delta G^\ddagger$ (25°C) kcal mol ⁻¹
cis	14.2 ± 0.7	13.8 ± 0.7	-40 ± 3	25.9 ± 0.8
trans	6.1 ± 0.4	5.1 ± 0.4	-36 ± 3	16.9 ± 0.8

Literaturwerte für die Aktivierungsentropie von Cycloadditionen 3,6-disubstituierter 1,2,4,5-Tetrazine zeigen eine Spanne von -35 bis -42 e.u. ¹¹⁵; die von mir beobachteten Werte liegen im gleichen Bereich. Es ist bezeichnend, daß die Aktivierungs-

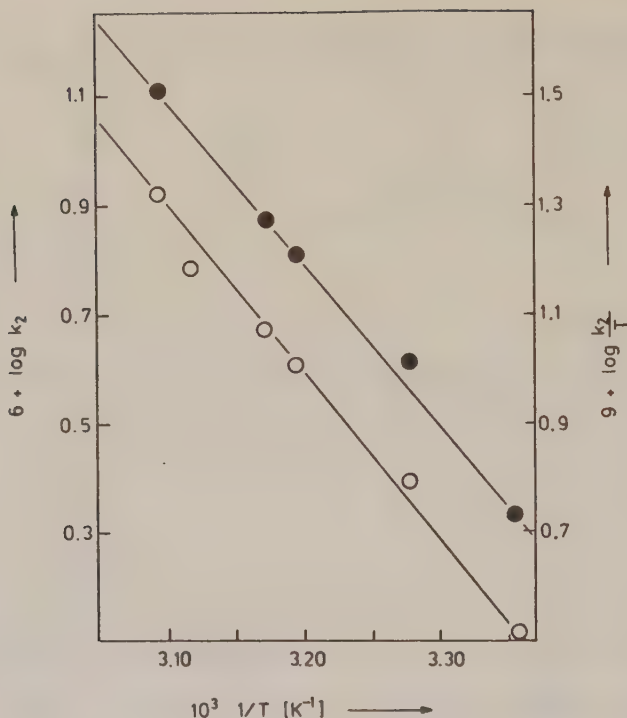


Abb. 60. Reaktion von Z-CON mit 3,6-Diphenyltetrazin in Dioxan;
 $\log k_2$ bzw. $\log k_2/T$ als Funktion der reziproken Temperatur

thalpie zu weniger als einem Drittel am Wert der freien Aktivierungsenthalpie für E-CON beteiligt ist! Die starke Verringerung der Aktivierungsenthalpie bei gleichbleibend großer, negativer Aktivierungsentropie ist ein Hinweis, daß nicht etwa eine Änderung des Mechanismus in Richtung auf eine nicht-konzertierte Reaktion die Beschleunigung bewirkt, sondern daß zum Erreichen des Übergangszustandes weniger Energie zur Lösung der alten und Bildung der neuen Bindungen aufgewendet werden muß.

Die olefinische π -Bindung ist in den trans-Cycloolefinen bereits geschwächt.

7. Zur Interpretation der kinetischen Daten

7.1 Bildungsenthalpien und Spannungsenergien cyclischer Olefine

Es lag nahe, die kinetischen Daten mit den im Titel genannten thermodynamischen Eigenschaften der ungesättigten 8-gliedrigen Ringe in Verbindung zu bringen. Standard-Bildungsenthalpien lassen sich calorimetrisch aus Verbrennungswärmen ermitteln. Bei ungesättigten Verbindungen bieten sich zusätzlich die Hydrierungsenthalpien¹¹⁶ an. Als Vorteil der letzteren hat man angeführt, daß man den Energieunterschied von Alken und Alkan gemäß

$$\Delta H_f^0(\text{Alken}) + \Delta H_{\text{Hydr}} = \Delta H_f^0(\text{Alkan})$$

unmittelbar erfasst, während er bei der Messung von Verbrennungswärmen als Differenz großer Zahlen erscheint. Andererseits ist die Messung der Verbrennungswärme mit großer Präzision möglich. Hydrierungswärmen wurden im Arbeitskreis von R.B. TURNER¹¹⁷ vorzugsweise in Eisessig gemessen. Neuerdings hat man erkannt, daß die unterschiedlichen Lösungswärmen von Cycloalken und Cycloalkan in Eisessig die Hydrierungswärme um 1 bis 2 kcal mol⁻¹ zu klein erscheinen läßt¹¹⁸.

Der aus der Verbrennungswärme ermittelte Wert $\Delta H_f^0 = -29.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ¹¹⁹ wird als zuverlässig erachtet. Hydrierungswärmen, von ALLINGER¹¹⁸ in Hexan und ROTH¹²⁰ in Cyclohexan bei 25°C gemessen, sollen frei von obigem Nachteil unterschiedlicher Lösungsenthalpien sein. Solche Messungen führten

unmittelbar zu den Bildungsenthalpien der Cyclooctene und Cyclooctadiene in Tab. 19. Auch die von KISTIAKOWSY et al.¹²¹ für die Gasphase ermittelte Hydrierungswärme des cis-Cyclooctens ($23.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) stimmt sehr gut mit den für die Lösung ermittelten (23.0 ¹¹⁸, 24.5 ¹²⁰) überein.

In den letzten 15 Jahren haben Kraftfeldrechnungen zur Ermittlung von ΔH_f^0 eine solche Präzision erreicht, daß die Resultate sich mit denen calorimetrischer Messungen vergleichen lassen. Diese "molekularmechanischen" Methoden gehen auf WESTHEIMER¹²² zurück und wurden vor allem von ALLINGER (MM1^{6,123}, MM2¹²⁴) und ERMER^{5,125,126} weiterentwickelt (Übersicht¹²⁷). Den Änderungen von Bindungslängen, -winkeln und Torsionswinkeln werden mit Hilfe von spektroskopischen Daten Kraftkonstanten wie für ein klassisches Schwingungsmodell zugeordnet. Abweichungen von der - anhand ausgewählter einfacher Moleküle definierten - Idealgeometrie werden als Deformationspotentiale aufsummiert; unter Berücksichtigung nichtbindender Wechselwirkungen wird die Struktur auf das Energieminimum hin optimiert. Mit zunehmender Verfeinerung des "Kraftfeldes" wurde die Übereinstimmung mit experimentellen thermochemischen Daten laufend besser. Die MM-Kraftfelder sind heute so programmiert, daß sie nicht nur die Spannungen, die durch Abweichungen der Bindungswinkel und -längen sowie konformative ("nichtbindende") Wechselwirkungen zustandekommen, aufaddieren, sondern auch die additiven Bindungsenergie-Beiträge der spannungsfreien Struktur mit einbringen. Man gelangt unmittelbar zu ΔH_f^0 .

Die Standard-Bildungsenthalpie des Cyclooctans ergibt sich mit

Tab. 19. Standard-Bildungsenthalpien, Hydrisierungswärmen und Spannungsenergien 8-gliedriger Kohlenstoffringe (in kcal mol⁻¹)

ΔH_f^0 aus Hydrierwärmern					
ALLINGER 118	-29.7 ¹¹⁹	-6.7	+4.7		
ROTH-LENNARTZ 120	-29.7 ¹¹⁹	-5.2	+4.5	25.4	37.9 47.1
ΔH_f^0 aus Kraftfeldrechnungen					
ALLINGER, MM1 6,123	-29.1	-5.4	+3.7	26.4	41.0 46.4
ROTH, MM2, modif. 128a	-29.5 ¹¹⁸	-5.9		25.6	38.5 47.1
$-\Delta H_{Hydr}^0$ exp. in Hexan bzw. Cyclohexan bei 25°C					
ALLINGER 118		23.0	34.4		
ROTH-LENNARTZ 120		24.5	34.2	55.1	67.6 76.8
$-\Delta H_{Hydr}^0$ aus Kraftfeldrechnungen					
ALLINGER, MM1 6,123		23.7	32.8	55.5	70.1 75.5
ROTH, MM2 128a		23.6		55.1	68.0 76.6
Spannungsennergien					
ERNER-LIFSON 5		13.2	24.5	13.4	26.1 31.1 38.4
BENSON-Ringkorrektur	9.9	5.9	16.7	10.1	22.6 31.8
$\Delta(\text{Spannungsennergie})$		+4.0	-6.8	-4.2	-16.7 -15.1

MM2 ¹¹⁸ zu $-29.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (exp. $-29.7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Zahlreiche ungesättigte Verbindungen wurden von ROTH nach MM2 berechnet. Dabei wurde das MM2-Programm zur Handhabung konjugierter Systeme modifiziert ^{128a}; ich bin nicht sicher, ob die Modifikation auch die nichtkonjugierten Cycloalkene der Tab. 19 betrifft. Die Abweichungen der ΔH_f° -Werte, mit MM1 und MM2 - zwei Entwicklungsstufen - ermittelt, betragen $< 1 \text{ kcal mol}^{-1}$; sie sind geringer als die Abweichungen der aus Hydrierungswärmen bestimmten ΔH_f° -Werte.

In weiteren Zeilen der Tab. 19 findet man den experimentellen Hydrierungswärmen die aus Kraftfeld-Rechnungen gegenübergestellt. Die Hydrierungswärme von nicht-konjugierten Doppelbindungen sollte nur von deren Alkylierungsgrad abhängen, d.h. man sollte für cis- und trans-Cycloocten den gleichen und für die verschiedenen Cyclooctadiene den verdoppelten Wert erhalten.

Wenn dies nicht erfüllt ist, geht dies auf die Ringspannung bzw. auf die Differenz der Spannungsenergien von Cycloalken und Cycloalkan zurück. So populär der Begriff der Ringspannung seit Adolf von BAEYER ¹²⁹ ist, so wenig ist er physikalisch eindeutig. Manche Autoren wünschen sämtliche nichtbindenden Wechselwirkungen vertreten zu sehen, andere ziehen gauche-Wechselwirkungen ab. Liegen Gleichgewichte unterschiedlicher Konformationen vor, muß dies berücksichtigt werden.

Bruttowerte der Ringspannung ergeben sich aus dem Vergleich experimenteller ΔH_f° -Werte mit spannungsfreien Modellen. Klassisches Beispiel: Die Verbrennungsenthalpie des Cyclohexans ist geringer als die von 2 mol Cyclopropan; die Hälfte der Diffe-

renz nennt man die Spannungsenergie des Cyclopropan, wobei man diejenige des Cyclohexans willkürlich mit null festlegt. Heute pflegt man die spannungsfreien Modelle aus Bindungs- oder Gruppeninkrementen additiv zu berechnen. Allinger benutzt Bindungsinkremente, die sich bei MM1 und MM2 nicht unwesentlich unterscheiden und einer größeren Zahl von Korrekturen^{123,124} bedürfen. Schleyer et al.¹³⁰ halten das Addieren von Gruppeninkrementen für sinnvoller.

Das beste Gruppeninkrement-System geht auf BENSON UND BUSS¹³¹ zurück. Ohne Berücksichtigung von cis-Korrektur und gauche-Wechselwirkungen berechnet man für

Cyclooctan	$\Delta H_f^0 = -39.6 \text{ kcal mol}^{-1}$
Cycloocten	$\Delta H_f^0 = -12.1 \text{ kcal mol}^{-1}$
Cyclooctadien	$\Delta H_f^0 = +15.3 \text{ kcal mol}^{-1}$

Die Fehlbeträge, die sich gegenüber experimentellen ΔH_f^0 -Werten ergeben, bezeichnet BENSON als "ring correction". Als Ausdruck für die Spannungsenergie finden sich diese in Tab. 19 eingetragen.

Natürlich vermag die molekularmechanische Rechnung auch hier thermodynamische Daten zu ersetzen. Das Kraftfeld von ERMER⁵ gehört zu den anspruchsvollsten auch hinsichtlich des Rechenaufwandes. Es liefert nicht nur die Energie der diversen Abweichungen von der Idealgeometrie, sondern auch Bindungsenergien und -winkel sowie Schwingungsfrequenzen mit erstaunlicher Präzision. Dies bezeugt die Übereinstimmung der berechneten Strukturdaten des trans-Cyclooctens mit den durch Röntgenstrukturanalyse gewonnenen⁵. Tab. 19 enthält die von ERMER und LIFSON

berechneten Spannungsenergien.

Bei der Cycloaddition von Dienen oder 1,3-Dipolen geht der Cycloocten- in den Cyclooctan-Typ über. Man darf erwarten, daß die Additionsenthalpien wie die Hydrierungswärmen die Spannungsdifferenz von Cycloalken und Cycloalkan widerspiegeln. Komplexer ist das Problem der Geschwindigkeitskonstanten. Als letzte Zeile findet sich in Tab. 19 der Spannungsverlust bei der Monohydrierung der reaktiveren Doppelbindung, auf der Grundlage der "Ringkorrekturen" ermittelt, als $\Delta(\text{Spannungsenergie})$ eingetragen. Während im absoluten Spannungsbetrag das E,E-COD vor dem E,Z-COD rangiert, kehrt sich das Verhältnis bei den ersten Hydrierungswärmen (15.1 versus $16.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) leicht um.

Unter den von ROTH und LENNARTZ ¹²⁰ bestimmten Hydrierungswärmen findet man auch bereits das trans,trans-Cyclooctadien, als Sesselform geschrieben, mit $76.8 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ angeführt. Laut Dissertation LENNARTZ (S. 95) berücksichtigt der Fehler die Differenz, die bei der Auswertung über H_2 -Verbrauch und Cyclooctan-Analyse auftrat. Das E,E-COD wurde durch Photolyse des CuCl -Komplexes des cis,cis-Isomeren ^{21,22} in magerer Ausbeute gewonnen, wobei die Abtrennung des cis,cis- und cis,-trans-1,5-Cyclooctadiens gaschromatographisch erfolgte ^{128b}. Das trans,trans-Isomere wurde direkt in Hexan aufgefangen und vor der Messung umkondensiert. Es erscheint mir außerordentlich schwierig, auf diesem Wege ein Präparat des hochempfindlichen E,E-COD zu gewinnen, das den hohen Reinheitsanforderungen entspricht, welche die Messung der Hydrierwärme erfordert.

Der MM2-Berechnung legte ROTH wohl irrtümlich die Sesselform des trans,trans-1,5-Cyclooctadiens zugrunde. Die Twistform ist im Ermer-Kraftfeld ⁵ dem Sessel um 7.4 kcal mol⁻¹, bei MM1 ⁶ um 5.4 kcal mol⁻¹ überlegen. Im Gegensatz zur Annahme ¹²⁰ besteht also hier eine erhebliche Diskrepanz zwischen gefundener und berechneter Hydrierungswärme (Tab. 19). Meine Resultate bestätigen die Kraftfeld-Voraussage, daß die Twistform in der Tat die bessere der beiden Strukturen für E,E-COD darstellt.

7.2. Ringspannung und Reaktivität

Allgemeine Betrachtungen

Eine allgemeine Korrelation von thermodynamischen und kinetischen Daten gibt es nicht. Beziehungen findet man nur in dem engen Rahmen der Betrachtung sehr ähnlicher Reaktionen, z.B. einer bloßen Substituenten-Variation. O. DIMROTH ¹³² entdeckte als erster Beziehungen zwischen dem Redoxpotential chinoider Systeme und der Geschwindigkeitskonstanten (log k) der Reduktion; "dynamisch-homologe Reihen" nannte er derartige Gruppen, innerhalb derer solche Korrelationen gelten. Viel häufiger als die Arbeit von DIMROTH findet man das "HAMMOND-Prinzip" ¹³³ zitiert: je stärker exotherm eine Umsetzung, umso früher erwartet man den Übergangszustand auf der Reaktionskoordinate. Abb. 61 zeigt das Zusammenspiel von früher und später Lage mit der Größe der Aktivierungsenergie.

Eine Reihe experimenteller Befunde und theoretischer Betrachtungen ¹³⁴ weist konzertierten Cycloadditionen relativ frühe Übergangszustände zu; z.B. verlieren aromatische 1,3-Dipole oder Dipolarophile nur 15 - 25 % ihrer aromatischen Mesomerie-



Abb. 61. Zusammenspiel von Reaktionsenthalpie, Aktivierungsenergie und Lage des Übergangszustandes

energie im Übergangszustand. Was die Reaktivität der Cyclooctene angeht, würde dies bedeuten, daß nur ein Teil der Spannungsminderung, zu der es im Zuge der Cycloaddition kommt, schon im Übergangszustand wirksam wird.

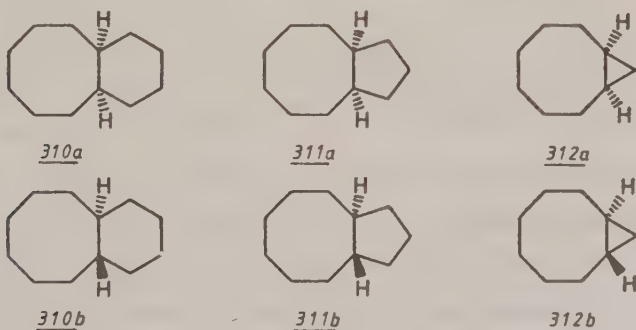
Es sei daran erinnert, daß auch die hohe exo-Reaktivität des Norbornens bei Cycloadditionen nur zum geringen Teil auf Spannungsminderung im Übergangszustand zurückgeht¹⁸. Reaktivitätsvergleiche mit anderen bicyclischen Alkenen führte 1980 zur Definition eines "Faktors x", der seitens mehrerer theoretischer Arbeitsgruppen recht verschiedenartige Deutungen erfuhr. Die Beziehung zu den Cyclooctenen erscheint mir nicht eng genug, um eine weitergehende Erörterung zu rechtfertigen.

Ist es statthaft, Unterschiede der freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G^\ddagger$ mit Reaktionsenthalpien ΔH zu vergleichen? In erster

Näherung ja, wenn man die negative Aktivierungsentropie für die Anlagerung an trans- und cis-Cycloocten als konstant betrachtet; bei der Bildung der Differenz geht das Glied $-T\Delta S^\ddagger$ dann - aber auch nur bei Erfüllung dieser Bedingung - verloren.

Vergleich von cis- und trans-Cycloocten

Die Additionen der einfach ungesättigten Cyclooctene zeigen einen großen Reaktivitäts-Vorsprung des E-Isomeren. Das Extrem stellen die Reaktionen mit gewissen Dienen, nämlich dem Tetrazin 60 und dem o-Benzochinon 76, dar. Aus dem Verhältnis $k_2(\text{E-CON})/k_2(\text{Z-CON})$ von 10^6 berechnet man über die EYRING-Gleichung (Gl. 16, S. 280) eine Differenz der freien Aktivierungsenthalpien $\Delta\Delta G^\ddagger$ von 8.5 bzw. 8.1 kcal mol⁻¹. Für die 1,3-Dipole ergeben sich k_2 -Verhältnisse von 3600 bis 35000, $\Delta\Delta G^\ddagger = 4.8 - 6.2$ kcal mol⁻¹ entsprechend (Tab. 20).



Bei der Cycloaddition mit einem Dien bzw. 1,3-Dipol geht das Cycloocten in ein Derivat des Bicyclo[6.4.0]dodecans (310) bzw. Bicyclo[6.3.0]undecans (311) über. Die Produkte aus Z- und E-Olefin unterscheiden sich in der Art der Anellierung der Ringe.

Wie groß ist der Spannungs-Unterschied in den cis- und trans- anellierten Addukten? Thermochemische Messungen oder Rechnungen für derartige Systeme sind mir nicht bekannt. Beim Vergleich der Bicyclo[6.1.0]nonane 312a und 312b fanden WIBERG et al.⁸³ auf der Basis von Messungen der Verbrennungswärmen nur den überraschend kleinen Energieunterschied $\pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Ich sehe darin die Berechtigung, die Spannungsdifferenz zwischen 310a und 310b sowie zwischen 311a und 311b in erster Näherung als unbedeutend anzunehmen und die Spannungsenergie des Cyclooctans ($9.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, Tab. 19) mit derjenigen der Addukte gleichzusetzen.

Tab. 20. Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten und $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte für die Additionen von E-CON und Z-CON an Diene und 1,3-Dipole bei 25°C

Dipol/Dien	Solvens	$k_2(\text{E-CON})$	$\Delta\Delta G^\ddagger$
		$k_2(\text{Z-CON})$	[kcal mol ⁻¹]
3,6-Diphenyltetrazin	Dioxan	1 580 000	8.5
Tetrachlor-o-benzochinon	CCl ₄	898 000	8.1
Hexachlorcyclopentadien	CCl ₄	2 390	4.6
Mesitonitriloxid	CCl ₄	4 250	5.0
3,4-Dihydroisochinolin-N-oxid	Toluol	3 610	4.9
C-4-Nitrobenzoyl-N-phenylnitron	Dioxan	35 200	6.2
Phenylazid	CCl ₄	16 100	5.7
Diazomethan	THF/Cyclooctan	14 300	5.7

Bei der Hydrierung des Z-CON steigert sich die Ringspannung um $+4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, während sie bei derjenigen des E-CON um $6.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ absinkt. Der Unterschied der Spannungsänderung

bei E- und Z-CON beträgt also $10.8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Tab. 20 lehrt, daß die $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte für die Diels-Alder-Reaktionen und 1,3-Dipolaren Cycloadditionen zwischen E- und Z-CON bei $4.6 - 8.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ liegen, also 43 - 79 % des Unterschieds der Spannungsänderung ausmachen. Dies ist viel mehr, als für frühen Übergangszustand erwartet.

In E-CON ist die Twist-Form um 2.0 (MM2) bzw. $3.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ (ERMER-LIFSON) vor der Sessel-Konformation begünstigt; die erstere findet sich sowohl in trans-2-Cyclooctenyl-2,4-dinitrobenzoat ⁹ als auch in meinem Diazofluoren-Addukt 131 verwirklicht. In dieser Twist-Form liegt die deformierte Doppelbindung völlig frei, wird dem angreifenden Agens "entgegengebogen". Ein erheblicher Teil der "Ringspannung" ist im Out-of-plane-Bending und der Torsion der Doppelbindung lokalisiert. Dabei ist keineswegs klar, ob diese beiden Typen der Doppelbindungs-Deformation die Cycloaddition in gleicher Weise fördern. Beide lassen sich aber wohl als "Vorleistungen" auf die strukturellen Änderungen (Umhybridisierungen) bei der Cycloaddition betrachten.

Für das Z-CON bevorzugen sowohl ALLINGER ⁶ als auch ERMER ¹²⁵ eine chirale Wanne-Sessel-Konformation, deren Doppelbindung sicher nicht so frei liegt, wie die des twist-E-CON, aber doch eine spezifische Behinderung nicht erkennen läßt.

Vergleich von cis,cis- und cis,trans-Cycloocta-1,5-dien

Beim Übergang zu den Cyclooctenen mit einer zusätzlichen cis-Doppelbindung in 5,6-Stellung ist der Geschwindigkeitsunterschied noch einmal deutlich höher. Ursache ist höhere Reaktivi-

Tab. 21. Verhältnisse der Geschwindigkeitskonstanten und $\Delta\Delta G^*$ -Werte für die Additionen von E,Z- und Z,Z-COD an Diene und 1,3-Dipole bei 25°C

Dipol/Dien	Solvens	$\frac{k_2(\text{E,Z-COD})}{k_2(\text{Z,Z-COD})}$	$\Delta\Delta G^*$ [kcal mol ⁻¹]
3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin	Dioxan	2 490 000 000	12.8
Mesitonitriloxid	CCl ₄	772 000	8.0
3,4-Dihydroisochinolin-N-oxid	Toluol	719 000	8.0

tät des E,Z-COD (gegenüber E-CON) sowie die geringere des Z,Z-COD im Vergleich mit Z-CON; daraus resultieren k_2 -Verhältnisse bis zu $2.5 \cdot 10^9$ (Tab. 21)! E,Z-COD ist damit meines Wissens das reaktivste in Substanz isolierbare Olefin.

Der Vergleich von Z,Z-COD mit E,Z-COD ist sinnvoll, da in beiden Fällen cis-Cycloocten-Abkömmlinge entstehen. Der $\Delta\Delta G^*$ -Wert für die Reaktion mit dem Tetrazin 60 erreicht den Unterschied der Spannungsenergien von Z,Z- und E,Z-COD im Rahmen des Kraftfelds von ERMER. Hier müßte im Übergangszustand die gesamte Spannung gelöst sein, wenn dies die einzige Ursache der gesteigerten Reaktivität sein sollte!

Die $\Delta\Delta G^*$ -Werte (Tab. 21) legen den Verdacht spezifischer Reaktionshemmung im Falle des Z,Z-COD nahe. Mehrere unabhängige Kraftfeld-Rechnungen ¹³⁵ weisen dem Z,Z-COD eine Twist-Wannen-Konformation (C_2 -Symmetrie) zu; die Ringinversion (4.4 kcal mol⁻¹) erfolgt nicht über eine Sesselform. H-Atome an den Nachbar-C-Atomen könnten die Bildung des zwei Ebenen Orientierungs-Komplexes erschweren. In diesem Zusammenhang sei auf die auffallend niedrige Bereitschaft des Cyclohexens, in konzer-

tierte Cycloadditionen einzutreten erinnert. Auch hier ist der Halbsessel relativ starr; mit $5.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ kommt es hier zur Inversion über die Halbwanne.

Vergleich von trans-Cycloocten mit cis,trans-Cycloocta-1,5-dien

Bei der Monoaddition an E,Z-COD reagiert ausschließlich die trans-Doppelbindung. Es ist daher sinnvoll, $k(\text{E,Z-COD})/k(\text{E-CON})$ bzw. das zugehörige $\Delta\Delta G^\ddagger$ zu betrachten. Die Additionen von E,Z-COD an 3,6-Diphenyltetrazin 60 und Tetracyclon 100 sind 380 bzw. 330 mal schneller als die entsprechenden Reaktionen des E-CON, $\Delta\Delta G^\ddagger \approx 3.5$ bzw. $3.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ entsprechend. Mit Hexachlorcyclopentadien 92 ist das Verhältnis mit 98 wieder niedriger. Für die 1,3-Dipole findet man 18 bis 116 für den Quotienten der k_2 -Werte, $\Delta\Delta G^\ddagger = 1.7 - 2.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ gleichbedeutend.

Im E,Z-COD soll laut Kraftfeld-Rechnung ¹³⁶ die trans-Doppelbindung ähnliche Struktur besitzen wie in E-CON. Nach ERMER ⁵ ist E,Z-COD nur um $1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ stärker gespannt als E-CON. Der große Spannungsunterschied der Produkte verstärkt diesen Effekt; Z-Cycloocten ist um ca. 4 kcal mol^{-1} weniger gespannt als Cyclooctan. Die Spannungsminderung ist dadurch bei den Reaktionen des E,Z-COD um ca. 5 kcal mol^{-1} größer als mit E-CON; $\Delta\Delta G^\ddagger$ macht bis zu 70% dieses Betrages aus.

Vergleich von cis-Cycloocten mit cis,cis-Cycloocta-1,5-dien

Beim Vergleich der Additionen von Z-CON und Z,Z-COD fällt auf, daß Z-CON um Faktor 3.4 - 8.6 schneller reagiert (bezogen auf die "Doppelbindungs-Konzentration"). Beim Übergang des Cyclooctadiens in Cycloocten wird die Spannung um $4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$

gemindert, wenn man MM1 zugrundelegt. Beim ERMER-LIFSON-Kraftfeld kommt Z-CON und Z,Z-COD die gleiche Spannung zu (Tab. 19); die mangelnde Übereinstimmung der Kraftfelder ist hier besonders bedauerlich. Beim Übergang Z-Cycloocten $\rightarrow$ Cyclooctan steigt dagegen die Spannung um 2.7 (MM1) bzw. 3.8 kcal mol⁻¹ (MM2) an. Das nicht unbeträchtlich gespannte Z,Z-COD ($E_{\text{str}} = 13 \text{ kcal mol}^{-1}$ ⁵) zeigt also ähnliche Reaktionsträgheit wie dies von den Cycloadditionen des Cyclohexens bekannt ist¹³⁴; Ringspannung ist per se keineswegs eine Garantie für hohe Reaktivität eines Olefins! Wesentlich ist möglicherweise, wie bereits erwähnt, die Art der von der Spannung hervorgerufenen Deformation des Olefins.

Stellung des trans,trans-Cycloocta-1,5-dien

Die Erstaddition von E,E-COD zeigte mit 3,6-Diphenyltetrazin und Mesitonitriloxid etwas niedrigere Reaktionsraten als die Additionen des isomeren E,Z-COD; im Vergleich zu E-CON erwies es sich um 4 bzw. 35mal schneller ($\Delta\Delta G^\ddagger$ 0.8 bzw. 2.1 kcal mol⁻¹). Die Mono-Addition an E,E-COD führt zu einem Abkömmling des E-CON; die Spannungsminderung im Zuge der Reaktion (Tab. 19) ist bei E,E-COD etwas geringer als beim E,Z-COD (15.1 gegenüber 16.7 kcal ml⁻¹) aber um 8.3 kcal mol⁻¹ höher als in den Additionen mit E-CON.

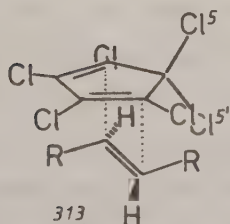
Die Deformationen der trans-Doppelbindung ist nach ERMER in beiden Olefinen gleich groß. Nach der Addition verbleibt im Cycloaddukt immer noch eine E-Doppelbindung; dieses ist immer noch stark gespannt. Nach ERMER⁵ verliert das E,E-Olefin bei der Erstaddition lediglich 6.6 kcal mol⁻¹ Spannung, während die

Spannungsminderung beim E,Z-COD mit $12.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ fast doppelt so hoch ausfällt, worin möglicherweise die Ursache für die etwas höhere Reaktivität des E,Z-COD zuzuschreiben ist.

7.3 Abhängigkeit der $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte vom 4π -Reaktionspartner

Warum beanspruchen die in Tab. 20 definierten $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte mit $4.6 - 8.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ eine so große Spanne? Das 4π -System der Diene mit inversem Elektronenbedarf spricht stärker auf strukturelle Änderungen im Dienophil an als dasjenige der 1,3-Dipole; die $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte liegen bei den Reaktionen mit ersteren um $2 - 3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher. Das entspricht Befunden, die bei den Reaktionen mit bicyclischen Olefinen im Münchner Arbeitskreis ^{53,54,134} gemacht wurden.

Eine Ausnahme unter den Dienen macht nur das Hexachlorcyclopentadien (92); das Verhältnis der Umsetzungsraten zwischen den isomeren Cyclooctenen beträgt hier nur 2400. Möglicherweise stören die voluminösen 5,5'-Chloratome von 92 die Ausbildung des zwei-Ebenen-Orientierungskomplexes 313 mit E-Olefinen, während mit Z-Olefinen (bei zur Bildung des endo-Addukts geeigneter Orientierung) keine so starke sterische Behinderung zu erwarten ist. Der Befund ist im Einklang mit Beobachtungen von MARK⁵⁹, der bei Cycloadditionen von 92 mit voluminös substitu-



ierten E-Olefinen sogar ein Ausweichen der Reaktion auf einen nicht-stereospezifischen Weg und Bildung des endo-cis-Addukts beobachtete (siehe auch S. 47).

Die Abstufung der $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte für die Reaktionen der isomeren Cyclooctene mit den 1,3-Dipolen entspricht denen, die NUBER⁵³ beim Vergleich von Bicyclo[2.1.0]penten (314) mit Bicyclo[4.2.0]oct-7-en (315) fand. Wie dort war der Geschwindigkeitsunterschied mit $k(\text{E-CON})/k(\text{Z-CON}) = 35\,000$ für das Acyl-nitron 220 am höchsten. Der Vergleich mit 3,4-Dihydroisochinolin-N-oxid lehrt allerdings daß dies keine generelle Eigenschaft der Nitrone ist; mit Faktor 3600 bildet ein Nitron auch das Ende der $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Skala! Möglicherweise sind sterische Effekte für diese Extremwerte maßgebend.

Tab. 22. k_2 -Werte von drei unterschiedlich gespannten Alkenen mit 1,3-Dipolen vom Propargyl-Allenyl-Typ; $10^5 k_2$ bei 25°C, Lit. 54,67,137

Dipol	Solvens			
Phenylazid	CCl_4	169	1.88	0.019
Diazomethan	unterschiedlich	1 410	21.7	0.27
Mesitonitriloxid	CCl_4	22 900	315	5.6

Ein Vergleich der k_2 -Werte mit E-CON, Norbornen und Cyclopenten (Tab. 22) zeigt, daß die 1,3-Dipole vom Propargyl-Allenyl-Typ (Diazoalkane, Nitriloxide und Azide) ähnlich stark auf eine Steigerung der Ringspannung reagieren; die Additionen an Norbornen sind um Faktor 57 - 101 schneller als die entsprechenden Reaktionen mit Cyclopenten (Tab. 22). Beim Vergleich von Nor-

bornen mit E-CON liegen die Verhältnisse der k_2 -Werte zwischen 65 und 89. Für die große Spanne der $\Delta\Delta G^\ddagger$ -Werte sind allein die Nitrone verantwortlich, die - möglicherweise aufgrund sterischer Effekte - abweichende Ergebnisse geben.

Diphenyldiazomethan und Phenyldiazomethan zeigen gegenüber E-CON ungewöhnlich hohe Reaktivität. Tab. 23 vergleicht die Diazoalkanadditionen des E-CON mit denen des Norbornens⁶⁷.

Tab. 23. Geschwindigkeitskonstanten $10^5 k_2$ in kcal mol⁻¹ der Additionen von Diazoalkanen an E-CON und Norbornen^{67,138}

Diazoalkan	Temp. °C		
Diazoessigsäuremethylester	25	29.3	0.36
Diphenyldiazomethan	40	714	3.83
Phenyldiazomethan	25	2 630	9.02
Diazomethan	25	1 410	21.7

Diazomethan reagierte bei 25°C mit Norbornen 2.4 mal schneller als Phenyldiazomethan und 5.7 mal schneller als Diphenyldiazomethan bei 40°C. Mit E-CON zeigte sich Phenyldiazomethan 1.9 mal schneller als Diazomethan und Diphenyldiazomethan bei 40°C nur 1.8 mal langsamer als Diazomethan bei 25°C. Schon der Übergang von Acrylsäuremethylester zu Norbornen reduziert den Geschwindigkeitsvorsprung des Diazomethans vor dem Phenyldiazomethan von Faktor 7.9 auf 2.1 (40°C)¹³⁸. Die Geometrie des E-CON läßt erwarten, daß hier sterische Effekte eine geringere Rolle spielen, als in bicyclischen Alkenen; bei Norbornen wirkt sich möglicherweise die höhere Substitution der Aryldiazoalkane

reaktionsverlangsamend aus.

7.4. Reaktivität und Symmetrie der Elektronendichte-Verteilung im HOMO von Olefinen

Bereits in der Einleitung wurde auf die unterschiedlichen Deformationen der olefinischen Doppelbindung durch Spannung hingewiesen; es ist nicht zu erwarten, daß sich diese in gleichem Maße auf die Reaktivität auswirken. Bezüglich der Doppelbindungsebene unsymmetrisch gebaute Olefine wie Norbornen, Bicyclopenten und in besonderem Maße E-CON zeigen eine symmetrische out-off-plane Deformation der Doppelbindung mit einer gleichsinnigen Pyramidalisierung an beiden Zentren^{5,7,139}. Während diese Abweichungen bei den Bicyclen lediglich 3.4-4.9° ausmachen und von manchen Theoretikern aufgrund von MNDO und MINDO/3-Kalkulationen^{140,141} gar in Zweifel gezogen werden, belegen experimentelle wie rechnerische Methoden für E-CON 20-23°-Abbeugungen der H-Atome aus der Ebene (Abb. 3 und 12).

Zu der symmetrischen oop-Deformation kommt im Falle der trans-Cycloolefine die Torsion, die sich durch einen C-C=C-C-Winkel von 138°, einer 42°-Abweichung von der Planarität entsprechend, bemerkbar macht. Für E,Z-COD berechnete ERMER⁵ mit seinem Kraftfeld die Rekordtorsion von 130°, während MARTIN et al.¹³⁶ "nur" 136° fanden. Auch für E,E-COD lag der berechnete Wert in dieser Größenordnung (136° Lit. 5).

Ist die Nichtäquivalenz der π -Orbitallappen der Schlüssel zur Frage der gesteigerten Reaktivität der gespannten Olefine? Beim Norbornen und Bicyclopenten traten hier erhebliche Zweifel auf, waren doch die Abweichungen viel zu klein, um den enormen exo-

Vorzug und die hohen Geschwindigkeitskonstanten der Cycloadditionen zu erklären. Modellrechnungen von WIPFF und MOROKUMA⁷, worin H^+ bzw. H^- dem Norbornen von exo- bzw. endo-Seite angenähert wurden, ergaben trotz der geringen Abweichung eine Differenzierung um 7.5 bzw. 3.6 kcal mol⁻¹ zugunsten des exo-Angriffs. Diese Befunde lassen eher vermuten, daß in diesen Fällen der Fukui-Effekt ein Phänomen des Übergangszustandes ist⁵³.

Die viel stärkeren Verzerrungen der Doppelbindung im trans-Cycloocten lassen hier eher einen großen Einfluß erwarten. Von der 42°-Abweichung gehen 18° auf Verdrillung an der zentralen C=C-Doppelbindung und 24° auf Pyramidalisierung zurück. Die starke, durch die trans-angegliederte Hexamethylenkette ausgelöste Torsion des Ethylen-Skeletts von E-CON stellt eine Vorleistung auf die konfigurativen Änderungen bei der Umhybridisierung dar, die mit der Cycloaddition einhergeht. Zudem ist die Elektronendichte-Verteilung der Doppelbindung sicher wesentlich stärker unsymmetrisch als in den bicyclischen Olefinen. Eine Überlappung der Grenzorbitale von Olefin und Dipol/Dien ist daher bereits früher möglich.

Auch ein sterischer Faktor mag in dieselbe Richtung wirken; die Pyramidalisierung der Doppelbindungszentren erleichtert die Annäherung des Dipols/Diens von der nicht abgeschirmten Seite, vermindert also die sterische Spannung im Übergangszustand. Die Deformationen der Doppelbindung begünstigen also in zweifacher Hinsicht Additionsreaktionen.

7.5. Anti-Periplanarer Effekt - eine Alternative zum Fukui-Konzept?

Ein anderes Lösungskonzept zur Deutung der Olefin-Reaktivität stammt von HOUK et al.¹⁴². Ab-initio Berechnungen (STO-3G und MP2/4-31G) ergaben einen deutlichen Einfluß der Orientierung von zur Doppelbindung allylischen Bindungen auf die Energie des Übergangszustandes. Bei Annäherung von Knallsäure an Propen

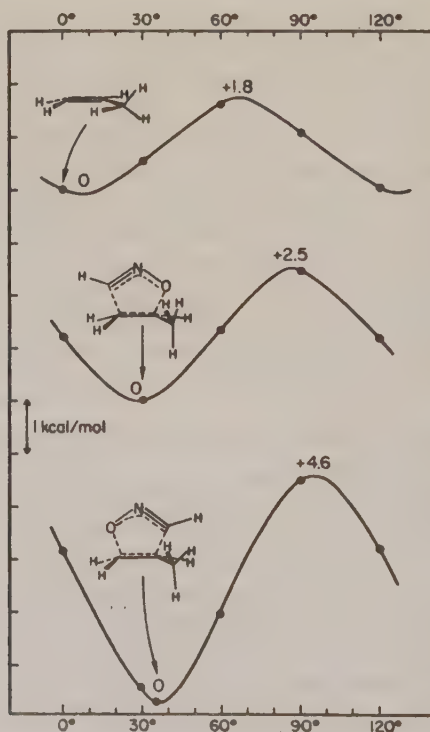


Abb. 62. Ab initio Berechnungen von HOUK¹⁴² zur Annäherung von Knallsäure an Propen; Einfluß der Orientierung von allylischer Bindung gegenüber der neuen σ -Bindung

berechnete sich je nach Orientierung bei der Addition eine Energiedifferenz von 2.5 bzw. 4.6 kcal mol⁻¹ zwischen der gestaffelten und der ekliptischen Konformation des Übergangszustandes (Abb. 62). Ursache dieser Differenzierung sind Wechselwirkungen zwischen den Grenzorbitalen des Dipols und den besetzten Orbitalen der allylischen σ -Bindungen. Dieses Konzept erklärt die qualitative Abstufung der Reaktivität von Norbornen (3), Bicyclo[2.1.1]hexen (314) und Bicyclo[2.2.2]octen (315) gut, wenngleich es zweifelhaft erscheint, ob solche betragsmäßig kleinen Wechselwirkungen die beobachteten Reaktivitäts- und Orientierungseffekte voll zu erklären vermögen ⁵³.

Auch für E-CON und die übrigen E-Cycloolefine erscheint das HOUK'sche Konzept durchaus sinnvoll, erfolgt doch die Bildung der neuen σ -Bindungen laut Modell genau anti-periplanar zu den allylischen C-C-Bindungen (Abb. 63a). Die wesentlich geringere Reaktivität des Z-CON oder auch Cyclohexen läßt sich zwanglos mit der Unmöglichkeit des anti-periplanaren Angriffs (Abb. 63b)

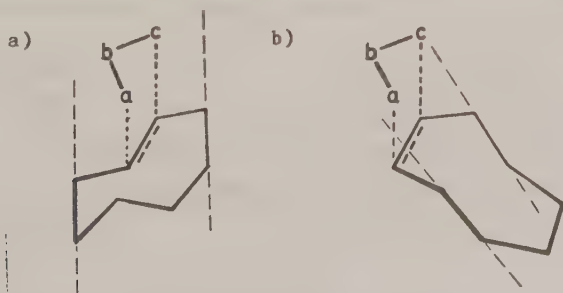


Abb. 63. Angriff eines 1,3-Dipols abc auf E- und Z-CON, die allylische C-C-Bindung ist bei E-CON fast genau anti-periplanar

durch den Dipol erklären, wenngleich die Größe der E/Z-Unterschiede von $\Delta\Delta G^\ddagger = 5.9 - 12.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ ausschließt, daß der ganze Reaktivitätsunterschied auf diesem Effekt beruht. An der Reaktivität der Cyclooctene mag der "staggering effekt" von Houk durchaus beteiligt sein.

7.6. Ausblick

Die trans-Cycloolefine sind für ab-initio-Rechnungen unhandlich groß. Andererseits geben STO-3G-Rechnungen nach Pople meist zuverlässigere Daten als die semiempirischen Verfahren. Eine Studie an trans-2-Buten, das in einer, dem E-CON entsprechenden verzerrten Form vorgegeben wird, ist wohl ein einfacheres, praktikables Modell. Die Annäherung eines H^+ , H^- und eines Dipols an das Olefin in unterschiedlich starker Verzerrung sollte zeigen, welche Einflüsse maßgeblich für die Erniedrigung der Aktivierungsenergie sind. Die Korrelation der mittels Kraftfeld oder STO-3G berechneten Deformationsenergie der Cyclooctene mit den $\Delta G^\ddagger$ -Werten erscheint sinnvoll; dabei sollte man den Einfluß der Torsion und der Pyramidalisierung getrennt behandeln. Die letztere entspricht einer Vorleistung auf die konfigurativen Änderungen im Zuge der Cycloaddition, während erstere eine Schwächung der π -Bindung bewirkt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Methodik

Physikalische Meßgeräte

Kernresonanzspektrometer WP-80 (Bruker) für ^1H - und ^{13}C -NMR-spektren, A-60 (Varian) für ^1H -NMR-Spektren, FX-80 für ^{31}P -Spektren. Bei allen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren diente Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard. Die Auswertung der Spektren erfolgte, wenn nicht anders vermerkt, nach erster Ordnung.

IR-Spektrometer Perkin-Elmer, Modell 125;

Bruker IR Fourier-Spektrometer, Typ IFS 45;

UV-Spektrophotometer Zeiss-PMQII und Perkin-Elmer Lambda 3;

Gaschromatograph Perkin-Elmer F 20 H mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor; Hochdruckflüssigkeitchromatograph (DuPont) Modell 830;

Massenspektrometer AEI 902 (Ass. Electrical Industries).

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Lösungsmittel

Lösungsmittel für synthetische Arbeiten wurden nach Standardverfahren (WEISSBERGER¹⁴³) gereinigt. Für kinetische Messungen wurden THF, Dioxan, CH_2Cl_2 , CCl_4 und Toluol über basisches Al_2O_3 chromatographiert und destilliert.

Adsorbentien für die Chromatographie

Zur Säulenchromatographie wurde SiO_2 (WOELM) verwandt, das - wenn nötig - mit definierten Mengen Wasser desaktiviert wurde. Dickschichtchromatographie erfolgte auf 20x20 cm Kieselgel-be-

schichteten Glasplatten. Für das HPLC diente eine Säule 250 x 4.6 mm RP-18 (Hersteller DuPont).

Ausgangsmaterialien

cis-Cyclooctenoxid¹⁴⁴, 1,5-cis,cis-Cyclooctadienmonoxid¹⁴⁵,
cis,cis-Cyclooctadiendioxid⁴¹,
Lithiumdiphenylphosphid^{34,35},
2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid und Anthracen-9-nitriloxid¹⁴⁶,
Benzphenylhydrazidchlorid¹⁴⁷,
Phenylazid¹⁴⁸, p-Tolylazid¹⁴⁹, 4-Nitrophenylazid¹⁵⁰,
(R)-2-Azidopropionsäuremethylester¹⁰⁷,
3,4-Dihydroisochinolin-N-oxid¹⁵¹, Isochinolin-N-oxid⁹⁴,
N-Phenyl-C-(4-nitrobenzoyl)-nitron¹⁵²,
Diazomethan¹⁵³, Phenyl Diazomethan¹⁵⁴,
Diazoessigsäuremethylester¹⁵⁵, Diazomalonsäuredimethylester¹⁵⁶,
Diphenyldiazomethan¹⁵⁷, Diazofluoren¹⁵⁸,
1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonssäuredimethylester¹⁵⁹,
3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin¹⁶⁰,
N,N-Dimethylalaninol¹¹¹,
1,3-Dioxolan-4-carbaldehyd¹⁰⁸
Benzylidenbenzylamin¹⁶¹,
o-Benzochinon¹⁶²
9,10-Dimethylantracen¹⁶³, 9,10-Dibromanthracen¹⁶⁵,
Tetraphenylcyclopentadienon¹⁶⁴.

8. Darstellung der trans-Cycloolefine

8.1. β -Hydroxyphosphinoxid-Vorstufen

(1RS,2RS)-2-Hydroxycyclooctyl(diphenylphosphan)-P-oxid (18) ³³

In einem 1 L-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und Tropftrichter legte man unter Inertgas 400 ml 0.5 M Lithiumdiphenylphosphid³⁵ in absol. THF vor und tropfte bei 20°C (Kühlung) 25.5 g (202 mmol) cis-Cyclooctenoxid in 1 h zu. Die nur noch blaß-orange Lösung rührte man über Nacht und tropfte dann unter Eiskühlung nacheinander 13.2 g Eisessig (220 mmol), sowie 145 ml 6-proz. Wasserstoffperoxid (265 mmol) in 30 bzw. 60 min zu. Nach 4 h bei Raumtemp. wurde mit 3x200 ml Chloroform ausgeschüttelt, die organische Phase 2x mit 20 ml Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 49.6 g (74 %) 18 mit Schmp. 155-159°C, das aus Chloroform/Hexan (2:1) umkristallisiert wurde: 44.4 g (68 %) mit Schmp. 155-156°C.

(1RS,2RS,5Z)-2-Hydroxycyclooct-5-enyl(diphenylphosphan)-P-oxid (19)

Die Darstellung erfolgte analog zu 18 aus 24.8 g (200 mmol) cis,cis-1,5-Cyclooctadien-1,2-oxid. Man erhielt 54.2 g 19 (83 %) mit Schmp. 169-172°C, das man aus Chloroform/Hexan (2:1) umkristallisierte (48.6 g, 74 %).

(1RS,2RS,5RS,6RS)-2,6-Dihydroxy-1,5-cyclooctandiyl-bis(diphenylphosphan)-P,P'-dioxid (33) und (1RS,4SR,5SR,8RS)-2,5-Dihydroxy-1,4-cyclooctandiyl-bis(diphenylphosphan)-P,P'-dioxid (34)
als Isomerengemisch

Die rote Lösung von 800 mmol Lithiumdiphenylphosphid³⁵ in 600 ml absol. THF wurden in einem 3 L-Dreihalskolben unter Argon vorgelegt; in 1 h tropfte man unter Eiskühlung 52.8 g 32 (377 mmol) in 200 ml THF zu, wobei die Lösung dickflüssig wurde. Man rührte über Nacht, wobei vollständige Entfärbung erfolgte, gab dann unter Rühren 53 ml Eisessig in 15 min zu und anschließend in 1 h 350 ml 10-proz. Wasserstoffperoxid. Nach weiteren 4 h bei Raumtemp. wurde das THF im Vak. abdestilliert und nach Zugabe von 250 ml Wasser mit 3x200 ml Chloroform ausgeschüttelt. Waschen mit 3x50 ml Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Einrotieren der klaren Lösung ergaben 190 g eines farblosen, zähen Harzes, das keine Neigung zur Kristallisation zeigte. Durch Einrühren einer Lösung dieses Harzes in 200 ml CHCl_3 in 2 l kalten Petrolether ließen sich 160 g eines farblosen, feinen, nicht kristallinen Pulvers erhalten, das ab 65°C erweichte und eingeschlossenes Lösungsmittel abgab (Rohausb. 78 %).

Reindarstellung von 34

Kochen mit 500 ml Aceton löste zunächst das gesamte Rohprodukt, wobei sich nach kurzem ein feinkristalliner Niederschlag abzuscheiden begann. Dessen Menge schwankte zwischen 20 und 65 g; der Schmp. war unscharf (190-230°C). Zweifaches Umkristallisie-

ren aus Chloroform/Hexan (2:1) ergab 12-35 g (6-17 %) 34 mit Schmp. 241-242°C.

(BP 5) 5.158 mg Subst.; 13.234 mg CO₂, 3.070 mg H₂O.
 C₃₂H₃₄O₄P₂ (544.5) Ber. C 70.58 H 6.29
 Gef. C 70.02 H 6.66

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.1 - 2.2 (m, 4 CH₂), 2.88 (mc, 2 CHP), 3.95 (mc, 2 CHOH), 4.94 (verbr. s, 2 OH), 7.2 - 7.9 (m, 20 arom. H).

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 23.3 (dt, J_{CP} = 14.0 Hz, C-2,3), 30.5 (dt, J_{CP} = 11.6 Hz, C-6,7), 40.3 (dd, J_{CP} = 68.4 Hz, 2 CHP), 70.8 (dd, J_{CP} = 3.0 Hz, 2 CHO), 127 - 135 (m, 24 arom. C).

³¹P-NMR(CDCl₃, ext. Standard H₃PO₄): δ = 42.9.

MS (70eV): m/e = 544 (M⁺, 1%), 343 (M⁺ - PO(C₆H₅)₂, 100%), 325 (343 - H₂O, 46%), 229 (40%), 201 (PO(C₆H₅)₂, 75%).

Reindarstellung von 33

Die Mutterlauge der Erstkristallisation wurde in der Wärme mit Hexan versetzt und langsam abgekühlt. Man erhielt 10-35 g einer weiteren farblosen, kristallinen Fraktion mit unscharfem Schmp. (125-208°C). Zweimalige Umkristallisation aus Chloroform/Hexan (3:2) ergab 3-17 g (1.5-8 %) 33 mit Schmp. 220-222°C als feines Pulver.

(Boe 61) 3.817 mg Subst.; 9.818 mg CO₂, 2.160 mg H₂O.
 C₃₂H₃₄O₄P₂ (544.5) Ber. C 70.58 H 6.29
 Gef. C 70.20 H 6.33

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 0.7 - 2.3 (m, 4 CH₂), 3.35 (mc, 2 CHP), 4.15 (mc, 2 CHOH), 5.14 (verbr. s, 2 OH), 7.1 - 8.0 (m, 20 aro-

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 20.8$ (verbr. t, C-4,8), 31.6 (mc, C-3,7), 42.8 (dd, $J_{\text{CP}} = 67.7$ Hz, 2 CHP), 69.5 (verbr. d, 2 CHO), $127.2 - 134.8$ (m, 24 arom. C).

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ ext. Standard } \text{H}_3\text{PO}_4)$: $\delta = 43.3$.

MS (70eV): $m/e = 544$ (M^+ , <1%), 343 ($\text{M}^+ - \text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 75%), 325 ($343 - \text{H}_2\text{O}$, 37%), 202 ($\text{HPO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 61%), 201 ($\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, 100%).

8.2. 0,0'-substituierte Derivate der Phosphinoxid-Vorstufen
(1RS,2RS,5RS,6RS)-2,6-Diacetoxy-1,5-cyclooctandiyl-bis(diphe-
nylphosphan)-P,P'-dioxid (35)

5.00 g 33 (9.18 mmol) wurden mit 20 ml Acetanhydrid (frisch destilliert) vereinigt und 18 h unter Feuchtigkeitsausschluß unter Rückfluß gekocht. Das Acetanhydrid destillierte man im Wasserstrahlvak. ab und trocknete den Rückstand bei 50°C im Ölpumpenvakuum. Kristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$ ergab 4.21 g (73 %) farbloses, feinkristallines 35 mit Schmp. $299-300^\circ\text{C}$; nach Umkristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$ (1:1) Schmp. $302-303^\circ\text{C}$.

(Bp 66) 4.417 mg Subst.; 11.150 mg CO_2 , 2.320 mg H_2O .

$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{P}_2$ (628.6)	Ber.	C 68.78	H 6.09
	Gef.	C 68.89	H 5.88

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.2 - 2.2$ (m, 4 CH_2), 1.48 (s, 2 CH_3), 2.86 (mc, 2 CHP), 5.25 (mc, 2 CHO), $7.2 - 8.2$ (m, 20 arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 20.2$ (t, C-4,8), 20.4 (s, CH_3), 30.1 (ddd, $J_{\text{CP}} = 9.8$ Hz, $J_{\text{CP}} = 8.5$ Hz, C-3,7), 40.8 (dd, $J_{\text{CP}} = 69.0$ Hz, C-

1,5), 71.5 (d, C-2,6), 128 - 131 (m, 22 arom. C), 135.0 und 135.5 (4 quart. arom. C), 169.0 (2 C=O).

IR (KBr): 1728 sst (C=O), 1439 m; 1236, 1174 sst (C-O), 723 und 697 cm^{-1} st (C_6H_5 -Wagging).

MS (70eV, 205°C): m/e = 628 (M^+ , <1%), 569 (3%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2$), 509 (1%, 569 - $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), 427 (87 %), 367 (42 %, 569 - $\text{HPO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 325 (40%), 307 (48 %), 202 (45 %, $\text{HPO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$), 201 (100 %, $\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$).

(1RS,4SR,5SR,8RS)-5,8-Diacetoxy-1,4-cyclooctandiyl-bis(diphenylphosphan)-P,P'-dioxid (36)

5.00 g (9.18 mMol) 34 wurden mit 20 ml Acetanhydrid wie für 35 beschrieben umgesetzt. Man erhielt 4.63 g (80 %) farbloses 36 mit Schmp. 246-250°C, das nach Umkristallisation aus CHCl_3 /Hexan (1:1) bei 249-251°C schmolz.

(Boe 54)	4.310 mg Subst.;	10.813 mg CO_2 ,	2.330 mg H_2O .
$\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{P}_2$ (628.6)	Ber.	C 68.78	H 6.09
	Gef.	C 68.47	H 6.05

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.1 - 2.4 (m, 4 CH_2), 1.43 (s, 2 CH_3), 3.03 (mc, 2 CHP), 5.37 (mc, 2 CHO), 7.2-8.1 (m, 20 arom. H).

IR(KBr): 1736 sst (C=O), 1439 m; 1234 sst (C-O), 715, 696 cm^{-1} st (monosubst. Aromat).

MS(70 eV, 250°C): m/e = 628 (<1 %, M^+), 568 (2 %, $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$), 509 (3 %, 568 - CH_3CO_2), 367 (9 %, 568 - $\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 307 (32 %), 202 (29 %, $\text{HPO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 201 (80 %, 202 - H), 43 (100%).

2,6-Bis(menthoxyacetoxy)-1,4-cyclooctandiyl-bis(diphenylphosphan)-P,P'-dioxid (1:1-Isomerengemisch 37 + 38)

1.63 g 33 (2.99 mmol) wurden in 20 ml abs. CH_2Cl_2 mit 1.62 g (-)-Menthoxyacetylchlorid ⁴⁴ (6.96 mmol, $[\alpha]_D = -90.3^\circ$) und 2.24 g (20.0 mmol) Triethylendiamin vereinigt und 24 h unter Ar rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit 50 ml CHCl_3 , wusch mit 2 x 25 ml 2N HCl und 2 x 25 ml H_2O und trocknete über Na_2SO_4 . Nach dem Eindampfen im Vak. verblieben 2.34 g (83%) blaßgelben Schaumes. Säulen-Chromatographie auf Kieselgel (150 g) mit Essigester/Methanol (99.5:0.5) ergab 1.42 g (51 %, Elutionsvol. 230 ml) Isomerengemisch von 37,38 mit Schmp. 226-227°C.

(Boe 53)	3.467 mg Subst.;	9.170 mg CO_2 ;	2.510 mg H_2O ;
$\text{C}_{56}\text{H}_{74}\text{O}_8\text{P}_2$ (937.1)	Ber.	C 71.77	H 7.96
	Gef.	C 72.18	H 8.10

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Abb. 5): $\delta = 0.3 - 2.6$ (m, 44 aliph. H), 3.04 (m, 1,5-H und 5',5''-H), 3.27 und 3.53 (AB, $J_{3'A,3'B} = 17.6$ Hz, 3'- H_2), 3.37 und 3.51 (AB, $J_{3''A,3''B} = 17.6$ Hz, 3''- H_2), 5.45 (mc, 2,6-H), 7.1 - 8.0 (20 aromat. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 1:1-Isomerengemisch 37,38, alle Angaben für beide Isomere, Abb. 6): $\delta = 16.3$ (q, 4 CH_3), 19.8 (verbr. t, C-4,8), 21.0 - 25.4 sowie 31.5 und 34.4 (10 Menthyl-C), 30.1 (mc, C-3,7), 39.9 und 40.1 (2t, C-10',C-10''), 40.6 und 40.8 (2d, $^1J_{\text{C-1,P}} = ^1J_{\text{C-5,P}} = 68.4$ Hz, C-1,5), 48.0 (d, C-6' und C-6''), 64.8 und 65.4 (2t, C-3' und C-3''), 72.2 und 72.4 (2d, C-2,6), 80.3 und 79.8 (C-5',5''), 128.3 - 135.5 (24 aromat. C), 169.1

(s, 2 CO).

5,8-Bis(menthoxyacetoxy)-1,4-cyclooctandiyl-bis(diphenylphosphan)-P,P'-dioxid (39)

1.63 g 34 (2.99 mmol) wurden wie vorstehend umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt 2.50 g (89 %) eines farblosen, festen Schaums, der nach der Chromatographie (wie bei 37/38) 1.84 g (66 %) kristallines 39 mit Schmp. 220-221°C ergab. Umkristallisation aus Aceton ergab keine Änderung des Schmp.

(Boe 48) 3.366 mg Subst.; 8.875 mg CO₂, 2.390 mg H₂O;
C₅₆H₇₄O₈P₂ (937.1) Ber. C 71.77 H 7.96
 Gef. C 71.95 H 7.95

¹H-NMR(CDCl₃, Abb. 7): δ = 0.4 - 2.4 (m, 44 aliph. H), 3.94 (mc, 1,4-H und 5',5''-H), 3.24 und 3.50 (AB, J_{3'A,3'B} = 17.3 Hz, 3'-H₂), 3.33 und 3.47 (AB, J_{3''A,3''B} = 17.3 Hz, 3''-H₂), 5.28 (mc, 5,8-H), 7.2 - 8.0 (m, 20 arom. H).

¹³C-NMR(CDCl₃, Abb. 8): δ = 16.4 (q, 4 CH₃), 21.0 - 34.4 (10 Menthyl-C), 23.1 (dt, J = 8.5 Hz, C-2,3), 27.8 (dt, J_{CP} = 9.8 Hz, C-6,7), 39.7 (dd, ¹J_{PC} = 69.6 Hz, C-1,4), 39.9 und 40.2 (2t, C-10',10''), 48.0 (d, C-6',6''), 64.8 und 65.5 (2 t, C-3',3''), 72.4 (verbr. d, C-5,8), 79.8 und 80.4 (2 d, C-5',5''), 128 - 163 (24 arom. C), 168.9 und 169.0 (2 s, 2 CO).

HPL-Chromatographie der Menthoxyacetyl-Derivate

Die Analyse des Diastereomeren-Gemisches 37/38 und des reinen Isomeren 39 (Abb. 9) erfolgte auf einer 25 cm RP-18-Kieselgel-Säule mit Laufmittel THF/H₂O (60:40). Es wurden Lösungen von 10 mg spektroskopisch und analytisch reinen Probenmaterials in

1 ml verwendet. Bei Einspritzungen von 5-20 μ l fand man für 37/38 reproduzierbar 2 intensitätsgleiche Signale mit Retentionszeit 14.7 bzw. 15.5 (150 bar/ 1.2 ml min⁻¹), für 39 dagegen stets nur eines bei 15.0 min.

8.3. Synthese der trans-Cyclooctene

(E)-Cycloocten (7)

Unter Schutzgas legte man in einem 500 ml-Dreihalskolben 1.92 g Natriumhydrid (≤ 80 mmol, vom Mineralöl durch Waschen mit Pentan befreit) mit 150 ml absol. DMF vor und tropfte bei 25°C in 30 min 13.1 g β -Hydroxyphosphinoxid 18 (40.0 mmol) in 150 ml DMF zu. Nach 30 min bei Raumtemp. wurde mit Eiswasser unter Kühlung auf 0°C hydrolysiert und mit 4x100 ml Pentan ausgeschüttelt. Die Pentanphase wurde sorgfältig mit 4x50 ml Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdampfen des Pentans im Wasserstrahlvak. bei 0°C destillierte man den Rückstand bei 20-25°C (Badtemp.)/ 1 Torr, wobei Destillationsbrücke und Vorlage auf -20°C gekühlt wurden. Man erhielt 3.1 g 7 (70%, Lit. 166 : 95%) als farblose Flüssigkeit von charakteristischem, intensivem Geruch.

(1E,5Z)-Cycloocta-1,5-dien (8)

Die Darstellung erfolgte analog zu 7. Nach Destillation bei 20°C/1 Torr erhielt man 2.8 g 8 (65 %) als bei Raumtemp. nur begrenzt haltbare, penetrant riechende Flüssigkeit. Auch bei -20°C ließ sich das Olefin nur einige Tage aufbewahren; dann war bereits das Dimer zu beobachten.

(1E,5E)-Cycloocta-1,5-dien (11)

21.8 g der pulvrigen Pentanfällung (Isomerengemisch 33,34, 40.0 mmol) wurden in 150 ml abs. DMF unter Erwärmen gelöst und bei Raumtemp. in 30 min zu 3.84 g NaH (160 mmol, sorgfältig von Mineralöl durch Waschen mit Pentan befreit) in 150 ml DMF unter Rühren getropft. Man rührte weitere 45 min bei 20°C, kühlte auf 0°C und hydrolysierte langsam mit so viel Eiswasser, bis das Reaktionsgemisch zu einer klaren Lösung wurde. Anschließend wurde mit 4x50 ml eiskaltem Pentan extrahiert und im Tiefkühlfach über Na₂SO₄ getrocknet. Die filtrierte Lösung wurde nach Gehaltsbestimmung sofort verwendet.

Gehaltsbestimmung von 11

Die GC-Analyse obiger Pentanlösung erfolgte auf einer gepackten 1 m-Säule mit OV17-Silicon auf Varoport[®]-Träger mit He als Trägergas. Injektion von 10 µl obiger Lösung bei 40°C (Injektor 80°C, Leitfähigkeitsdetektor 150°C, 2.0 bar He-Druck) zeigte den starken Solvenspeak bei 1.5 min und ein weiteres Signal nach 11.1 min bei einem Gasstrom von 24 ml/min. Die Retentionszeit des cis,cis-Cyclooctadiens betrug unter denselben Bedingungen 16.8 min.

In ein 2.0 ml-Meßkölbchen wurden 27.3 mg Toluol eingewogen und bis zur Eichmarke mit der Olefinlösung aufgefüllt. Diese Mischung injizierte man und integrierte die erhaltenen Peaks des Toluols (4.3 min) und des Olefins (Ausschneiden und Wiegen, Abb. 10). Man erhielt ein Flächenverhältnis von F(Toluol)/F(Olefin) = 2.74. Um die unterschiedlichen Flächenfaktoren zu

berücksichtigen, wurde für das Dien 11 ein ebenso großer Flächenfaktor angenommen, wie ihn cis,cis-Cyclooctadien gegenüber Toluol besitzt (0.732 für Toluol $\equiv 1$). Daraus errechnete sich ein molares Verhältnis von 0.50 (Olefin/Toluol) bzw. ein Gehalt von 0.0750 mmol Olefin je ml Lösung, bzw. 8.40 mmol (21%) für den ganzen Versuch.

Reinigung von 11 über den Ag^+ -Komplex

Um ein spektroskopisch reines Präparat zu gewinnen, wurde die Pentanlösung von 4.0 mmol 11 mit 10 ml 0.5 M Silbernitrat in Wasser ausgeschüttelt und die wäßrige Phase $3\times$ mit Chloroform, dann $1\times$ mit 2 ml CDCl_3 gewaschen. Nach Zusatz von 3.0 ml CDCl_3 rührte man in 30 min bei 0°C 30 ml wässr. 1 M KCN ein, wobei zunächst ein voluminöser Niederschlag ausfiel, der sich in überschüssigem Kaliumcyanid wieder löste. Die CDCl_3 -Phase wurde abgetrennt, mit 2 ml Wasser gewaschen und bei -20°C über Na_2SO_4 getrocknet. Alle Operationen wurden mit vorgekühlten Lösungsmitteln und Gefäßen durchgeführt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 bei 0°C): $\delta = 2.45$ (mc, 4 CH_2), 5.00 (mc, $1,2,5,6\text{-H}$); Entkopplungen s. Abb. 11.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 bei -27°C): $\delta = 32.3$ (t, C- $3,4,7,8$), 141.1 (d, C- $1,2,5,6$). $^{13}\text{C-}^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten (aus dem voll gekoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum): Olefin C-H $^1J_{\text{CH}} = 146$ Hz; Allyl- C-H $^1J_{\text{CH}} = 124$ Hz.

9. Umsetzungen mit Dienen

9.1. 3,6-Disubstituierte 1,2,4,5-Tetrazine

4,5,8,9-Tetrahydro-3,10-diphenyl-cycloocta[d]pyridazin (68)

a) aus E,Z-Cycloocta-1,5-dien (8)

234 mg (1.00 mmol) 60 wurden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter Kühlung mit 108 mg (1.00 mmol) E,Z-COD vereinigt, wobei rasche Entfärbung unter Gasentwicklung eintrat. Die nur noch blaßgelbe Lösung wurde nach 1d bei Raumtemp. vom Lösungsmittel befreit und das verbliebene farblose Öl im Hochvak. getrocknet. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte den 1,4-Dihydropyridazin-Abkömmling 68 im Gemisch an.

^1H -NMR (CDCl_3 , Abb. 13): $\delta = 1.1 - 2.7$ (m, 4 CH_2), 3.63 (dd, $J = 10.8$, $J = 5.6$, 3a-H), 5.78 (m, olefin. 6,7-H), 7.1 - 7.9 (m, 10 aromat. H).

Destillation bei $130^\circ\text{C}/0.001$ Torr ergab 153 mg (49%) blaß-gelben Öls, aus dem nach Lösen in CH_2Cl_2 /Pentan und mehrtägigem Aufbewahren bei -30°C 89 mg 70 (28%) in farblosen Nadeln mit Schmp. $121-123^\circ\text{C}$ kristallisierten (Lit. 55: Schmp. $119-120^\circ\text{C}$).

^1H -NMR (CDCl_3 , Abb. 14): $\delta = 2.33$ (mc, 5- und 8- H_2), 2.94 (verbr. t, 4- und 9- H_2 , $J = 8.2$ Hz), 5.47 (verbr. t, 6,7-H, $J = 4.0$ Hz), 7.41 (s, 10 aromat. H).

IR(KBr): 1450 und 1430 Doppelbande, m; 1065 st, 919 st, 758 und 687 cm^{-1} sst (C_6H_5 -Wagging).

b) aus Z,Z-Cycloocta-1,5-dien (10)

234 mg (1.00 mmol) 60 wurden mit 2.0 ml 10 in 2.0 ml CHCl_3 4 Wochen auf 40°C erwärmt, wobei die rote Lösung allmählich

vergilbte. Nach üblicher Aufarbeitung destillierte man bei 130°C/0.001 Torr, wobei man 181 mg blaßgelbes 70 als Öl erhielt. Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan ergab 143 mg (46 %) 70 mit Schmp. 120°C. Das ^1H -NMR-Spektrum war mit demjenigen des Präparats aus a) identisch; der Misch-Schmp. lag bei 120°C.

1,3a,4,5,6,7,8,9,-Octahydro-cycloocta[d]pyridazin-3,10-dicarbonsäure-dimethylester (72)

a) aus E-CON

110 mg E-CON (1.00 mmol) wurden in 5 ml CH_2Cl_2 unter Kühlung mit 198 mg (1.00 mmol) 61 in 10 ml CH_2Cl_2 tropfenweise versetzt, wobei augenblicklich Entfärbung und Gasentwicklung eintraten. Nach 2 h bei 0°C wurde bei Raumtemp. vom Lösungsmittel befreit. Nach Trocknen im Hochvak. erhielt man 274 mg (98%) farbloser Kristalle, die bei 100-104°C schmolzen. Umkristallisation aus Hexan ergab 237 mg (85 %) mit Schmp. 102-104°C.

(Boe 37) 3.460 mg Subst.; 7.639 mg CO_2 , 2.220 mg H_2O ;
 3.411 mg Subst.; 0.314 ccm N_2 bei 24°C/730 Torr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$	Ber.	C	59.98	H	7.19	N	9.99
(280.3)	Gef.	C	60.25	H	7.18	N	10.16

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.1 - 2.4 (m, 6 CH_2), 3.47 (mc, 3a-H), 3.84 (s, 2 OCH_3), 8.28 (s, breit, NH).

IR (KBr): 3320 st, scharf (N-H), 1740 und 1698 Doppelbande sst (C=O), 1630 m (C=N), 1590 m; 1460, 1250 sst (C-O), 819 st, 787 und 771 st, 725 cm^{-1} , st, breit (CH_2 -Gerüstschwingungen).

b) aus Z-Cycloocten

198 mg (1.00 mmol) 61 wurden mit 2.00 ml Z-CON (9) abgedunkelt 2 Wochen bei Raumtemp. aufbewahrt. Die nur noch blaßgelbe Lösung befreite man im Hochvak. vom überschüssigen Olefin und rieb das resultierende Oel mit wenig Ether an. Nach Absaugen und Waschen der ausgefallenen Kristalle mit Ether erhielt man 198 mg (71%) 60 mit Schmp. 100-103°C. Der Misch-Schmp. mit den aus E-CON erhaltenen Kristallen zeigte keine Depression.

1,3a,4,5,8,9-Hexahydro-cycloocta[d]pyridazin-3,10-dicarbonsäure-dimethylester (73)

Zu 396 mg (2.00 mmol) 61 in THF wurden bei -20°C in 30 min 216 mg (2.00 mmol) E,Z-COD getropft und 12 h bei -20°C aufbewahrt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemp. blieben 502 mg (90%) blaßgelben Öls zurück, das aus CHCl₃ kristallisierte. Man erhielt 312 mg (56%) blaßgelber Nadeln mit Schmp. 65-67°C, die nach Umkristallisation bei 67-68°C schmolzen.

(Boe 68)	3.148 mg Subst.;	6.954 mg CO ₂ ;	1.840 mg H ₂ O;
C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄	3.146 mg Subst.;	0.280 ccm N ₂ bei 25°C/732 Torr.	
(278.3)	Ber.	C 60.42	H 6.52 N 10.07
	Gef.	C 60.28	H 6.54 N 9.82

¹H-NMR(CDC1₃, Abb. 15): δ = 1.1 - 2.6 (m, 4 CH₂), 3.62 (m, 1-H und 3a-H), 3.81 und 3.84 (2s, 2 OCH₃), 5.68 (mc, 6,7-H).

9.2. o-Benzochinone

(2RS,9RS)-Tricyclo[8.2.2.0^{2,9}]tetradeca-11-en-13,14-dion (79)

331 mg E-CON (3.01 mmol) wurden in 10 ml abs. Ether mit 325 mg o-Benzochinon (75) (3.01 mmol) vereinigt und 12 h bei Raumtemp.

aufbewahrt. Beim langsamen Eindunsten kristallisierten 627 mg (94 %) gelber Quader mit Schmp. 79-84°C, die aus Ether/Hexan 1:1 umkristallisiert wurden. Man erhielt 427 mg 79/83 (64 %) mit Schmp. 83-84°C, die im Hochvak. bei 90°C sublimierten. Die sublimierten Kristalle zeigten unveränderten Schmp. und behielten auch nach mehreren Monaten Luftkontakt ihre zitronengelbe Farbe. In wäßrig-methanolischer Lösung verblaßte die Farbe in wenigen min; in THF/H₂O (10:1) innerhalb 3 d. Im folgenden werden die analytischen und spektroskopischen Eigenschaften der sublimierten Kristalle gegeben.

(Boe 56a) 3.264 mg Subst.; 9.043 mg CO₂, 2.400 mg H₂O.
 (4 C₁₄H₁₈O₂ + H₂O) Ber. C 75.47 H 8.37
 Gef. C 75.61 H 8.23

¹H-NMR (CDCl₃, Abb. 16; enthält 25 mol% 83; spezifische Signale von 83 treten nicht auf): δ = 0.8 - 2.3 (m, 14H, CH₂, 2,9-H), 3.21 (mc, 1,10-H), 6.35 (mc, 11,12-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, Abb. 17; enthält 25 mol% 83, dessen Signale indiziert sind): δ = 22.7, 23.5 und 26.5 (CH₂ von 83), 23.0, 23.7 und 26.7 (CH₂ von 79), 34.8 und 35.2 (2t, CH₂), 37.3 und 38.9 (2d, C-2',9'), 39.1 und 40.8 (2d, C-2,9), 50.55 und 50.61 (2d, C-1',10'), 55.2 und 55.6 (2d, C-1,10), 127.2 und 130.1 (2d, C-11',12'), 129.8 und 132.2 (2d, C-11,12), 165.2 und 165.9 (2s, C-13',14'), 189.7 und 191.2 (2s, C-13,14).

IR (KBr): 3440 m (breit, OH), 1790 st (C=O), 1749 und 1732 cm⁻¹ sst (Doppelbande, C=O).

(2RS,9RS)-1,10,11,12,-Tetrachlor-tricyclo[8.2.2.0^{2,9}]-
tetradec-11-en-13,14-dion (80)

1.23 g (5.00 mmol) Tetrachlor-o-benzochinon (76) wurden in 5 ml abs. Ether gelöst, auf -10°C gekühlt und mit 551 mg E-CON (5.00 mmol) versetzt. Nach ca. 1 min trat Kristallisation von gelbem 80 und Entfärbung der Lösung ein. Die übliche Aufarbeitung nach 2 h ergab 1.27 g 80 (71 %) mit Schmp. 105-115°C. Sublimation im Hochvak. (120°C/0.001 Torr) führte zu 878 mg hygroskopischer Kristalle mit Schmp. 104-107°C, die sich in wäßrigem Methanol unter Entfärbung lösten.

(Boe 4) 3.629 mg Subst.; 6.327 mg CO₂, 1.390 mg H₂O.

C ₁₄ H ₁₄ Cl ₄ O ₂ (356.1)	Ber.	C 47.22	H 3.96
	Gef.	C 47.58	H 4.29

IR (KBr): 3450 st (breit, OH des Hydrats), 1765 sst (C=O), 1570 cm⁻¹.

Eindunsten der Mutterlauge ergab 330 mg (18 %) des Hydrats 84 mit Schmp. 85-91°C (Zers. unter Gelbfärbung). Eine reine Probe ließ sich wegen Zersetzlichkeit nicht erhalten.

Chinoxalin-Derivat 82

352 mg 80 (0.99 mmol) wurden in 2 ml Eisessig/Methanol (1:1) gelöst und mit 150 mg (1.39 mmol) o-Phenylendiamin in 1 ml Methanol versetzt. Nach 20 min Kochen kühlte man auf 0°C ab und erhielt 390 mg (92 %) farbloser Kristalle mit Schmp. 159-161°C. Umkristallisation aus Methanol/CH₂Cl₂ (10:1) ergab 310 mg (73%) 82 mit Schmp. 160-161°C.

(Boe 21) 3.693 mg Subst.; 7.584 mg CO₂; 1.480 mg H₂O;
 3.772 mg Subst.; 0.225 ccm N₂ bei 24°C/706 Torr.
 C₂₀H₁₈Cl₄N₂ (428.2) Ber. C 56.10 H 4.24 N 6.54
 Gef. C 56.04 H 4.48 N 6.37

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9 - 2.8 (m, 14H, aliph. H), 7.6 - 8.4 (m, 4 arom. H).

(2RS,9RS)-1,10,11,12-Tetrachlor-tricyclo[8.2.2.0^{2,9}]-
tetradeca-5,11-dien-13,14-dion (81)

540 mg E,Z-COD (4.99 mmol) wurden wie bei 80 umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt 1.60 g (91 %) gelbes 81 mit Schmp. 135-143°C. Sublimation bei 150°C/0.001 Torr lieferte 1.17 g (66 %) mit Schmp. 146-149°C.

(Boe 8) 3.574 mg Subst.; 6.218 mg CO₂, 1.140 mg H₂O.
 C₁₄H₁₂Cl₄O₂ (354.1) Ber. C 47.49 H 3.42
 Gef. C 47.48 H 3.57

¹³C-NMR (CDCl₃, wasserfreie Form 81 neben Hydrat 85, Zuordnung aufgrund des Intensitätsverhältnisses einander entsprechender Signale): δ = 23.4, 24.5, 28.0 und 28.1 (4t, 4 CH₂ von 81), 23.8, 24.7, 27.7 und 28.6 (4t, 4 CH₂ von 85), 48.5 und 49.2 (2d, C-2,9 von 81), 46.4 und 49.6 (2d, C-2,9 von 85), 78.4 - 79.0 (m, C-1,10 von 81 und 85), 90.0 (s, C-14 von 85), 125.0 - 131.6 (m, C-11,12 von 81 und 85), 129.7 (d, C-5,6 von 81), 129.9 (d, C-5,6 von 71), 177.3 und 177.7 (2s, C-13,14 von 81), 192.7 (s, C-13 von 85).

IR(KBr): 3450 breit (OH des Hydrats), 1765 sst (C=O), 1580 m , 732 cm⁻¹ m.

Reaktion von Z-CON mit Tetrachlor-o-chinon

1.23 g (5.00 mmol) 76 wurden bei Raumtemp. mit 2.20 g (20.0 mmol) Z-CON vereinigt und 3 Wochen im Dunkeln aufbewahrt. Nach Abdampfen des unverbrauchten Olefins im Hochvak. verblieben 1.76 g eines gelbbraunen Oels, aus dem sich kein reines Produkt erhalten ließ.

Chinoxalin-Derivat 89

704 mg des vorstehend erhaltenen Öls wurde, wie bei 82 beschrieben, umgesetzt. Man erhielt 277 mg (32 %) farbloser Kristalle, die bei 165-169°C schmolzen. Umkristallisation aus Cyclohexan/CH₂Cl₂ ergab 195 mg (23 %) mit Schmp. 170°C.

(Boe 22) 4.446 mg Subst.; 9.091 mg CO₂; 1.710 mg H₂O;
 2.839 mg Subst.; 0.176 ccm N₂ bei 23°C/707 Torr.
C₂₀H₁₈Cl₄N₂ (428.2) Ber. C 56.10 H 4.24 N 6.24
 Gef. C 55.80 H 4.30 N 6.65

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.3 - 2.0 (m, 8 aliph. H), 2.1 - 2.7 (m, 6 aliph. H), 7.7 - 8.0 und 8.1 - 8.4 (mc, 4 aromat. H).

9.3. Umsetzungen mit Cyclopentadienen

(2RS,5E,9RS)-Tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]-trideca-5,12-dien (93)

Zu 4.00 mmol E,E-COD in 50 ml Pentan (Gehalt durch GC) wurden bei -10°C unter Rühren 264.4 mg (4.00 mmol) Cyclopentadien in 10 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 2 d bei -25°C dampfte man im Vak. ein und destillierte im Kugelrohr bei 60-70°C/10⁻³ Torr. Man erhielt 450 mg (65 %) 93 als farblose Flüssigkeit.

(C VIII) 3.768 mg Subst.; 12.417 mg CO₂, 3.560 mg H₂O.

C₁₃H₁₈ (174.3) Ber. C 89.59 H 10.41

Gef. C 89.93 H 10.57

¹H-NMR(CDCl₃, Abb. 18): δ = 0.6 - 2.7 (m, 5 CH₂ und 2,9-H), 5.2 - 5.5 (m, 5,6-H), 5.8 - 6.1 (m, 11,12-H).

¹³C-NMR(CDCl₃: δ = 34.6 und 35.3 (2t, C-3,8), 38.3 und 42.0 (2t, C-4,7), 46.1 (t, C-13), 48.8 und 48.9 (2d, C-2,9), 49.4 und 49.9 (2d, C-1,10), 133.7 und 134.0 (2d, C-11,12), 136.6 (d, C-5,6).

MS(70 eV/90°C): m/e = 174 (M⁺, 45%), 131 (M⁺ - C₃H₇, 13%), 108 (E,E-COD⁺, 44%), 107 (108 - H, 69%), 66 (Cyclopentadienyl-Radikalkation, 100%).

(2RS,9RS)-1,10,11,12,13,13-Hexachlor-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]tri-deca-11-en (95)

546 mg (2.00 mmol) Hexachlorcyclopentadien 92 wurden in 5 ml Pentan gelöst, bei 0°C mit 222 mg (2.01 mmol) E-CON versetzt und 1 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach üblicher Aufarbeitung resultierten 756 mg (98 %) eines blaßgelben Öls, das bei 120°C/0.001 Torr destilliert wurde. Man erhielt 640 mg (83 %) 95 als farbloses Harz.

(Boe 2) 5.013 mg Subst.; 7.474 mg CO₂, 1.700 mg H₂O;

C₁₃H₁₄Cl₆ (383.0) Ber. C 40.77 H 3.69

Gef. C 40.69 H 3.79

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.6 - 2.4 (m, 6 CH₂), 2.65 und 2.84 (mc, je 1H, 2-H und 9-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , Abb. 19): $\delta = 24.5, 27.4, 29.4, 28.6$ und 30.8 (5t, C-3 bis C-8), 50.3 und 50.7 (2d, C-2 und C-9), 82.5 und 83.2 (2s, C-1 und C-10), 101.9 (s, C-13), 130.2 und 134.1 (2s, C-11 und C-12).

(2RS,5Z,9RS)-1,10,11,12,13,13-Hexachlor-tricyclo[8.2.1.0^{2,9}]-trideca-5,11-dien (96)

432 mg (3.99 mmol) E,Z-COD wurden wie bei 95 umgesetzt. Nach 5 d bei Raumtemp. wurde auf -30°C abgekühlt, wobei 1.27 g (83 %) 96 in farblosen Nadeln mit Schmp. $61-62^\circ\text{C}$ ausfielen. Nach Destillation bei $120^\circ\text{C}/0.001$ Torr erhielt man 1.20 g mit unverändertem Schmp.

(Bp 160)	4.481 mg Subst.;	6.742 mg CO_2 ,	1.280 mg H_2O .
$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Cl}_6$ (381.0)	Ber.	C 40.98	H 3.18
	Gef.	C 41.06	H 3.20

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.99$ und 2.69 (2 mc, 2-H und 9-H), $1.4 - 2.7$ (m, 4 CH_2), $5.4 - 5.7$ (m, 5,6-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 24.1, 24.4, 26.8$ und 28.3 (4t, C-3,C-4,C-7 und C-8), 50.2 und 50.3 (2d, C-2,9), 82.0 und 82.7 (2s, C-1,10), 101.7 (s, C-13), 129.0 (d, C-5,6), 130.1 und 134.1 (2s, C-11,12).

(2RS,9SR)-1,10,11,12,13,13-Hexachlortricyclo[8.2.1.0^{2,9}]tri-deca-11-en (97)

2.73 g (10 mmol) 92 wurden bei Raumtemp. mit 2.20 g (20 mmol) Z-CON vereinigt und 2 Wochen auf 50°C erwärmt. Nach Abdampfen des unverbrauchten Olefins destillierten bei $120^\circ\text{C}/0.001$ Torr 2.27 g (59 %) 97 als farbloses Öl, das zu Nadeln mit Schmp. $68-$

69°C erstarrte.

S 3D 6.039 mg Subst.; 8.900 mg CO₂, 1.990 mg H₂O.

C ₁₃ H ₁₄ Cl ₆ (383.0)	Ber.	C 40.77	H 3.69
	Gef.	C 40.63	H 3.69

¹³C-NMR (CDCl₃, Abb. 20): δ = 22.8, 25.7 und 30.1 (3t, C-3 bis C-8), 50.7 (d, C-2,9), 83.4 (s, C-1,10), 102.3 (s, C-13), 130.5 (s, C-11,12).

2:1-Addukt 98 aus Hexachlorcyclopentadien (92)
und Z,Z-COD

1.09 g (4.00 mmol) 92 wurden mit 216 mg (2.00 mmol) Z,Z-COD 20 d auf 50°C erhitzt. Nach Abdestillieren flüchtiger Anteile bis 200°C/0.001 Torr verblieben 672 mg (51 %) einer farblosen, kristallinen Verbindung, die bei 340°C/760 Torr sublimierte. Zur Reinigung sublimierte man aus dem Mikrokölbchen bei 240°C/0.001 Torr, wobei 512 mg 98 (39 %) resultierten. 98 erwies sich als unlöslich in allen Lösungsmitteln.

(Boe 41) 5.714 mg Subst.; 6.969 mg CO₂, 0.970 mg H₂O.

C ₁₈ H ₁₂ Cl ₁₂ (653.8)	Ber.	C 33.07	H 1.85
	Gef.	C 33.28	H 1.90

MS (190°C/70 eV): m/e = 654 (M⁺, 8%), 345 (9%), 297 (39%), 272 (C₅Cl₆⁺, 100%).

(2RS,5Z,9RS)-1,10,11,12-Tetraphenyl-tricyclo[8.2.2.0^{2,9}]-
trideca-5,11-dien-13-on (102)

769 mg Tetracyclon (2.00 mmol) wurden in 20 ml CH₂Cl₂ mit 218 mg E,Z-COD (2.00 mmol) vereinigt und 2 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. erhielt

man 854 mg (87%) farblose Kristalle mit Schmp. 215-218°C, die nach Umlösen aus Cyclohexan bei 217-218°C schmolzen.

(Bp 159) 3.730 mg Subst.; 12.332 mg CO₂, 2.200 mg H₂O.

C₃₇H₃₂O (492.6) Ber. C 90.20 H 6.55

Gef. C 90.23 H 6.60

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 0.99 (mc, 8-H_A), 1.3 - 2.7 und 2.99 (m, 3 CH₂, 8-H_B und 2,9-H), 5.74 (mc, 5,6-H), 6.3 - 7.5 (m, 20 arom. H).

9.4. Reaktionen mit Anthracen und Derivaten

(11RS,12RS,15Z)-9,10,11,12,13,14,17,18-Octahydro-9,10[1',2']-cyclooctanthracen (106)

356 mg 103 (2.00 mmol) wurden mit 216 mg E,Z-COD (2.00 mmol) in 2.0 ml CH₂Cl₂ vereinigt und 4 d bei Raumtemp. gerührt. Abdampfen des Lösungsmittels und Kristallisation aus Hexan ergaben 287 mg 106 (50 %) mit Schmp. 110-114°C. Umlösen aus Hexan lieferte 216 mg mit Schmp. 112-114°C.

(Boe 21) 4.191 mg Subst.; 14.098 mg CO₂, 2.890 mg H₂O.

C₂₂H₂₂ (286.4) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 91.80 H 7.72

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.2 - 2.5 (m, 4 CH₂ und 11,12-H), 3.77 (verbr. s, 9,10-H), 5.1 - 5,7 (m, 15,16-H), 6.8 - 7.3 (m, 8 arom. H).

(11RS,12RS,15E)-9,10,11,12,13,14,17,18-Octahydro-9,10[1',2']-cyclooctanthracen (107)

Die Lösung von 3.40 mmol E,E-COD in 45 ml Pentan (GC-Gehalt) rührt man bei 0°C mit 534 mg Anthracen (3.00 mmol) in 15 ml

Methylenchlorid 15 h lang bei Raumtemperatur. Den nach Abdampfen des Lösungsmittels verbliebenen Rückstand extrahierte man mit 2x25 ml siedendem Methanol und kristallisierte 2x aus Methanol um, wobei man 110 mg 107 (13 %) mit Schmp. 163-165°C erhielt.

(Boe 69) 3.139 mg Subst.; 10.555 mg CO₂, 2.140 mg H₂O.

C ₂₂ H ₂₂	(286.4)	Ber.	C	92.26	H	7.74
		Gef.	C	91.77	H	7.63

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.5 - 2.5 (m, 4 CH₂ und 11,12-H), 3.93 (d, 9,10-H), 5.1 - 5.5 (mc, 15,16-H), 6.9 - 7.3 (m, 8 aromat. H).

MS(70 eV/70°C): m/e = 286 (M⁺, 8%), 178 (Anthracen⁺, 100%).

(11RS,12RS,15Z)-11,12,13,14,17,18-Hexahydro-9,10-dimethyl-9,10[1',2']-cyclooctanthracen (108)

310 mg (1.50 mmol) 104 wurden wie bei 106 mit 216 mg (2.00 mmol) E,Z-COD umgesetzt und aufgearbeitet. Kristallisation aus CHCl₃/Hexan ergab 357 mg (76 %) farbloses 108 mit Schmp. 142-143°C.

(LB 9) 3.900 mg Subst.; 13.110 mg CO₂, 2.980 mg H₂O.

C ₂₄ H ₂₆	(314.5)	Ber.	C	91.67	H	8.33
		Gef	C	91.74	H	8.55

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.43 (mc, 14-H_A, 17-H_B), 1.0 - 2.1 (m, 11,12-H, 13,18-H₂, 14-H_A, 17H-A), 1.83 (s, 2 CH₃), 5.46 (mc, 5,6-H), 7.11 (m, 8 aromat. H).

MS (70 eV/80°C): m/e = 314 (11%, M⁺), 206 (100%, Dimethylantracen⁺).

(11RS,12RS)-9,10-Dibrom-11,12,13,14,15,16,17,18-octahydro-9,10[1',2']-cyclooctanthracen (109)

336 mg 105 (1.00 mmol) wurden wie bei 106 mit 110 mg E-CON (1.00 mmol) umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt 426 mg blaßgelbe Blättchen mit Schmp. 131-136°C (95 %), die nach Umkristallisation aus Methanol bei 135-137°C schmolzen.

(Boe 26) 4.175 mg Subst.; 9.014 mg CO₂, 1.830 mg H₂O.
 C₂₂H₂₂Br₂ (446.2) Ber. C 59.22 H 4.97
 Gef. C 58.92 H 4.90

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.3 - 2.4 (m, 6 CH₂), 2.18 (dd, J = 10.1, J = 2.9 Hz, 11,12-H), 6.9 - 8.0 (m, 8 arom. H).

10. 1,3-Dipolare Cycloadditionen

10.1. Diazoalkane

10.1.1 Diazomethan

(3aRS,6Z,9aSR)-3a,4,5,8,9,9a-Hexahydro-3H-cyclo-octa[c]pyrazol (112)

650 mg (6.01 mmol) E,Z-COD in 10 ml Ether wurden bei -78°C zu 28.6 ml (6.00 mmol) 0.21 M Diazomethan in Ether getropft und langsam auf 0°C erwärmt. Nach Eindampfen der entfärbten Lösung destillierte man bei 50°C/0.001 Torr 790 mg (88 %) 112 als farblose Flüssigkeit von mentholartigem Geruch.

(LB 4) 4.474 mg Subst.; 11.694 mg CO₂, 3.760 mg H₂O;
 3.445 mg Subst.; 0.567 ccm N₂ bei 24°C/724 Torr.
 C₉H₁₄N₂ (150.2) Ber. C 71.95 H 9.39 N 18.65
 Gef. C 71.35 H 9.41 N 17.97

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Abb. 22): $\delta = 0.9 - 2.4$ (m, 3a-H, 4,5,8- H_2 und 9- H_B), 2.83 (mc, 9- H_A), 3.75 (ddd, $^2\text{J}_{3\text{A},3\text{B}} = -17.5$, $^3\text{J}_{3\text{A},3\text{a}} = 9.6$, $^5\text{J}_{3\text{A},9\text{a}} = 3.2$, 3- H_A), 4.05 (mc, 9a-H), 4.90 (ddd, $^2\text{J}_{3\text{A},3\text{B}} = -17.5$, $^3\text{J}_{3\text{B},3\text{a}} = 9.5$, $^5\text{J}_{3\text{B},9\text{a}} = 2.7$, 3- H_B), 5.6 - 5.8 (m, 6,7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 23.3$, 25.6, 30.4 und 30.5 (4t, C-4,5,8,9), 37.6 (d, C-3a), 83.2 (t, C-3), 91.6 (d, C-9a), 129.5 und 130.1 (2d, C-6,7).

MS (70 eV/ 80-90°C): m/e = 150 (M^+ , 14%), 122 ($\text{M}^+ - \text{N}_2$, 6%), 121 (122 - H, 7%), 107 (Cyclooctadienyl-kation, 14 %), 54 (C_4H_6 , Butadien-Radikalkation, 100%).

(3aRS,6E,9aSR)-3a,4,5,8,9,9a-Hexahydro-3H-cyclo-octa[c]pyrazol (113)

Zu 54.5 ml 0.073 M E,E-COD in Pentan (3.98 mmol) wurden bei -10°C 11.5 ml 0.348 m Diazomethan in Ether (4.00 mmol) in 30 min zugetropft und die Lösung 12 h bei -25°C aufbewahrt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. destillierte man im Mikrokölbchen bei 70°C (Bad)/0.1 Torr und erhielt 426 mg 113 (71 %) als farblose Flüssigkeit mit charakteristischem Geruch.

(C XV) 3.463 mg Subst.; 9.100 mg CO_2 , 2.980 mg H_2O ;
 2.680 mg Subst.; 0.460 ccm N_2 bei $27^\circ\text{C}/722$ Torr.
 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$ (150.2) Ber. C 71.96 H 9.39 N 18.65
 Gef. C 71.71 H 9.63 N 18.55

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Abb. 23): $\delta = 1.0 - 2.8$ (m, 3aH, 4,5,8- H_2 und 9- H_B), 3.08 (mc, 9- H_A), 3.83 (mc, 9a-H), 3.88 (ddd, $^2\text{J}_{3\text{A},3\text{B}} = -18.0$, $^3\text{J}_{3\text{A},3\text{a}} = 7.6$, $^5\text{J}_{3\text{A},9\text{a}} = 2.5$, 3- H_A), 4.82 (ddd,

$^2J_{3A,3B} = -18.0$, $^3J_{3B,3a} = 9.8$, $^5J_{3B,9a} = 3.2$, $3-H_B$, 5.2 - 5.8 (m, 6,7-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 33.4$, 34.1, 36.8 und 37.8 (4t, C-4,5,8,9), 39.5 (d, C-3a), 82.8 (t, C-3), 96.9 (d, C-9a), 133.6 und 135.7 (2d, C-6,7).

IR(Film): 1650 schw (C=C), 1663 cm^{-1} m.

MS (70 eV, 30°C): 150 (M^+ , 3%), 122 ($M^+ - N_2$, 3%), 121 (122- H, 4%), 107 ($C_8H_{11}^+$, 6%), 67 (100%, $C_5H_7^+$, vielleicht $(CH_3)_2C-C\equiv CH^+$), 54 (64%, Butadien-Radikalkation).

Versuch zur 2:1-Addition von Diazomethan an E,E-COD

70 ml 72.0 mM Diazomethan (5.04 mmol) in Ether wurden mit 36 ml 56.1 mM E,E-COD (2.02 mmol) in Pentan 2d bei 0°C aufbewahrt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verblieben 412 mg eines farblosen viskosen Öls. Ein Versuch zur Destillation bei $125^\circ C/10^{-3}$ Torr führte zu 317 mg eines Öls mit verändertem ^1H -NMR-Spektrum. Auch beim Versuch der Dünnschicht-Chromatographie trat teilweise Veränderung der Probe ein.

^1H -NMR($CDCl_3$, Rohgemisch vor Destillation): $\delta = 1.0 - 2.4$ (m, 8H), 3.15 (mc, 2H), 3.5 - 4.1 (m, 4H), 5.00 (mc, 2H).

10.1.2. Phenyldiazomethan

3a,4,5,6,7,8,9,9a-Octahydro-3-phenyl-3H-cycloocta[d]pyrazol

(Gemisch des (3RS,3aRS,9aRS)- und des (3RS,3aSR,9aSR)-

Isomeren 118 und 119)

Zu 354 mg Phenyldiazomethan (3.00 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 wurden bei 0°C 330 mg (3.00 mmol) E-CON in 10 ml CH_2Cl_2 in 15 min zuge tropft und 10 h bei 25°C aufbewahrt. Nach Abdampfen des

Lösungsmittels, zuletzt im Hochvak., wurde das blaßgelbe Öl analysiert. Versuche zur Chromatographie auf SiO_2 oder Al_2O_3 führten zur Zersetzung. Kristallisation ließ sich nicht erzielen.

(MM 14) 2.914 mg Subst.; 8.492 mg CO_2 , 2.220 mg H_2O ;
 1.595 mg Subst.; 0.169 ccm N_2 bei $25^\circ\text{C}/727$ Torr.
 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (228.3) Ber. C 78.90 H 8.83 N 12.27
 Gef. C 79.53 H 8.52 N 12.33

^1H -NMR (CDCl_3 , Isomerengemisch aus 118 und 119): $\delta = 0.2 - 2.1$ (m, 3a-H, 4,5,6,7,8- H_2 und 9- H_B), 2.80 (mc, 9- H_A beider Isomerer), 4.05 (mc, 9a-H beider Isomerer), 4.65 (dd, $^3\text{J}_{3,3a} = 10.0$, $^5\text{J}_{3,9a} = 3.0$, 3-H von 118), 5.90 (dd, $^3\text{J}_{3,3a} = 10.0$, $^5\text{J}_{3,9a} = 3.0$, 3-H von 119), 6.8 - 7.5 (m, aromat. H); Das Isomerenverhältnis wurde durch Integration der Signale der 3-H zu 49:51 bestimmt.

IR (Film.): 1548 m ($\text{N}=\text{N}$), 750 m und 690 cm^{-1} , s (C_6H_5 -Wagging).

3a,4,5,8,9,9a-Hexahydro-3-phenyl-3H-cycloocta[d]pyrazol

(Gemisch des (3RS,3aRS,6Z,9aRS)- und des (3RS,3aSR,6Z,9aSR)-Isomeren 120 und 121)

472 mg (4.00 mol) Phenyldiazomethan wurden wie bei 118/119 mit 433 mg (4.00 mmol) E,Z-COD umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt ein gelbes Öl; aus CH_2Cl_2 /Hexan kristallisierten 407 mg (45%) 121 mit Schmp. $125-127^\circ\text{C}$ und nach Umlösen 345 mg 121 in farblosen Nadeln mit Schmp. $130-131^\circ\text{C}$.

(MM 2) 3.995 mg Subst.; 11.660 mg CO₂, 2.870 mg H₂O;
3.784 mg Subst.; 0.420 ccm N₂ bei 23°C/719 Torr.

C ₁₅ H ₁₈ N ₂	(226.3)	Ber.	C	79.60	H	8.02	N	12.38
		Gef.	C	79.65	H	8.04	N	12.11

¹H-NMR(CDCl₃, reines 121, Abb. 25): δ = 0.43 (mc, 4-H_B), 1.1 - 2.8 (m, 3a-H, 4-H_A, 5,8-H₂ und 9-H_B), 2.88 (mc, 9-H_A), 4.26 (mc, 9a-H), 5.92 (dd, ³J_{3,3a} = 9.6, ⁵J_{3,9a} = 2.8, 3-H), 5.4 - 5.8 (m, 6,7-H), 6.8 - 7.8 (m, arom. H); das Isomerenverhältnis wurde durch Integration der Signale der 3-H im Rohgemisch zu 60:40 bestimmt.

¹³C-NMR (CDCl₃, reines Isomer 121): δ = 23.1, 25.6, 27.9 und 31.0 (4t, C-4,5,8,9), 40.3 (d, C-3a), 92.5 (d, C-9a), 96.0 (d, C-3), 127.6, 129.3 und 130.1 (3d, 5 arom. CH), 128.2 und 128.4 (2d, C-6,7), 134.9 (s, quart. arom. C).

IR (KBr): 1548 schw (N=N), 766 st, 737 st, 718 st und 699 cm⁻¹, st (C₆H₅-Wagging).

MS (70 eV/60°C): m/e = 226 (M⁺, 26%), 198 (M⁺ - N₂, 37%), 117 (C₉H₉⁺, 1-Phenylallyl-kation, 100%), 107 (C₈H₁₁⁺, vermutlich Cyclooctadienyl-Kation oder Folgeprodukt, 35%); Hochauflösung von m/e = 117 (C₉H₉⁺) Ber. 117.0704 Gef. 117.0697.

Nach Abtrennen von 121 verblieb 356 mg 120 als blaßgelbes viskoses Öl, das nicht kristallisierte und 11% 121 enthielt (NMR-Integration).

(MM 8) 4.068 mg Subst.; 11.903 mg CO₂, 2.840 mg H₂O;
3.925 mg Subst.; 0.436 ccm N₂ bei 26°C/721 Torr.

$C_{15}H_{18}N_2$ (226.3)	Ber.	C 79.61	H 8.02	N 12.38
	Gef.	C 79.85	H 7.81	N 12.03

^1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.8 - 2.6 (m, 3a-H, 4,5,8- H_2 und 9- H_B), 2.88 (mc, 9- H_A), 4.08 (mc, 9a-H), 4.76 (dd, $^3J_{3,3a}$ = 8.2, $^5J_{3,9a}$ = 2.3, 3-H), 5.4 - 5.7 (mc, 6,7-H), 6.9 - 7.8 (m, 5 aromat. H).

MS (70 eV/20-30°C): m/e = 226 (M^+ , 48%), 198 ($M^+ - N_2$, 57%), 117 ($C_9H_9^+$, 1-Phenylallyl-Kation, 2%), 77 ($C_6H_5^+$, 100%).

10.1.3 Diphenyldiazomethan

(3aRS,9aRS)-3a,4,5,6,7,8,9,9a-Octahydro-3,3-diphenyl-3H-cycloocta[c]pyrazol (123)

220 mg E-CON (2.00 mmol) wurden mit 388 mg Diphenyldiazomethan (2.00 mmol) in 5 ml abs. Ether bis zum Verschwinden der roten Farbe bei Raumtemp. aufbewahrt (1 d). Abampfen des Lösungsmittels i.Vak. ergab 628 mg blaßgelben Öls, das nach 3 Wochen bei -30°C aus Ether/Pentan kristallisierte: 324 mg (53 %) 123 als kubische Kristalle mit Schmp. 68-70°C. Eine korrekte Elementaranalyse wurde nicht erhalten.

(Boe 30) 4.348 mg Subst.; 12.885 mg CO_2 , 2.960 mg H_2O ;
3.015 mg Subst.; 0.264 ccm N_2 bei 24°C/722 Torr.

$C_{21}H_{24}N_2$ (304.4)	Ber.	C 82.85	H 7.95	N 9.20
	Gef.	C 80.87	H 7.62	N 9.56

^1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.53 (mc, 4- H_B), 0.9 - 2.0 (m, 4,5,6,7,8- H_2 und 9- H_B), 2.32 (mc, 3a-H), 2.86 (mc, 9- H_A), 4.22 (mc, 9a-H), 6.4 - 6.9 (m, 10 aromat. H).

MS (70 eV/80°C): $m/e = 276$ ($M^+ - N_2$, 100%), 219 ($C_{17}H_{15}^+$, vermutlich 1-Phenyl-2,3-dimethyl-indenyl-Kation, 37%), 205 ($C_{16}H_{13}^+$, 1-Phenyl-2-methyl-indenyl-Kation vermutet, 100%), 193 ($C_{15}H_{13}^+$, 1,1-Diphenylallyl-Kation, 43%), 180 ($C_{14}H_{12}^+$, 1,1-Diphenylethylen-Radikalkation, 100%), 165 (71%).

(3aRS,6E,9aRS)-3a,4,5,8,9,9a-Hexahydro-3,3-diphenyl-3H-cycloocta[c]pyrazol (125)

388 mg Diphenyldiazomethan (2.00 mmol), gelöst in 10 ml Pentan wurden bei 0°C zu 34 ml 0.059 M E,E-COD in Pentan (2.01 mmol) getropft und 1 d bei 0°C aufbewahrt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i.Vak. erhielt man 621 mg (103%) blaßgelben Öls, das nicht kristallisierte.

^1H -NMR ($CDCl_3$, Abb. 26): $\delta = 0.5 - 2.7$ (m, 3a-H, 4,5,8-H₂ und 9-H_B), 3.20 (mc, 9-H_A), 4.20 (ddd, $J = 10.6$, $J = 6.6$, $J = 1.5$, 9a-H), 5.2 - 5.8 (mc, 6,7-H), 6.5 - 7.8 (m, 10 aromat. H); die Lage des 3a-H wurde durch Doppelresonanz-Experiment bei 2.6 gefunden.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 33.5$, 34.0, 37.4, und 39.0 (4t, 4 CH₂), 48.9 (d, C-3a), 98.5 (d, C-9a), 105.0 (s, C-3), 127 - 128 (m, 10 aromat. C), 133.5 und 135.5 (2d, C-6,7), 140.3 und 143.5 (2s, 2 quart. aromat. C).

(3aRS,5aRS,8aRS,10aRS)-3a,4,5,5a,8a,9,10,10a-Octahydro-3,3,8,8-tetraphenylcycloocta[1,2-c:5,6-c']di-3H-pyrazol und (3aRS,5aRS,8aRS,10aRS)-3a,4,5,5a,8a,9,10,10a-Octahydro-3,3,6,6-tetraphenylcycloocta[1,2-c:6,5-c']di-3H-pyrazol als Isomerengemisch (127/128)

Eine Lösung von 1.00 mmol E,E-COD in 24 ml Pentan wurde bei -10°C mit 388 mg (2.00 mmol) Diphenyldiazomethan in 10 ml CH₂Cl₂ vereinigt und 15 h bei 0°C aufbewahrt, wobei sich die Lösung vollständig entfärbte und 459 mg 127/128 (92 %) ausfielen. Umkristallisation aus CHCl₃/Hexan ergab 357 mg (72 %) mit Schmp. 172-173°C (Zers.). Eine korrekte Elementaranalyse wurde trotz mehrfachem Umkristallisieren und sorgfältigem Trocknen nicht erzielt. Wenn ein O-Gehalt für die fehlenden 8.14 % verantwortlich ist, würde C₂₄H₂₃N₃O₂ den gefundenen Werten leidlich genügen: C 74.78, H 6.01, N 10.90, O 8.30. Ich habe keine vernünftige Deutung.

(Boe 64) 3.445 mg Subst.; 9.429 mg CO₂, 1.860 mg H₂O;
 2.615 mg Subst.; 0.267 ccm N₂ bei 24°C/721 Torr.
 C₃₄H₃₂N₄ (496.7) Ber. C 82.22 H 6.50 N 11.28
 Gef. C 74.69 H 6.04 N 11.13

¹H-NMR(CDCl₃, 1:1-Kristallisat von 127 und 128): δ = 0.4 - 2.4 (m, 8H, 4 CH₂), 3.1 - 4.3 (m, 4-H_A, 5a,10a-H und 10-H_A von 127 und 8a,10a-H, 9-H_A und 10-H_BH von 128), 6.4 - 7.7 (m, 20 arom. H).

¹³C-NMR(CDCl₃, 1:1-Kristallisat von 127 und 128, Abb. 28): δ = 31.5, 32.3, 34.1 und 34.9 (4t, C-4,5,9,10 von 127 und 128),

48.7 und 49.7 (2d, C-3a,5a von 128 und C-3a,8a von 127), 94.8 und 95.6 (2d, C-8a,10a von 128 und C-5a,10a von 127), 107.0 und 107.2 (2s, C-3,6 von 128 und C-3,8 von 127), 127.5, 127.6, 128.3, 128.5, 137.9, 138.0, 142.7 (aromat. C). Die Intensitäten der Signale von 127 und 128 sind gleich.

MS(70eV/150°C): m/e = 440 ($M^+ - 2 N_2$), 193 ($C_{15}H_{13}^+$, 1,1-Diphenyl-allyl-Kation, 32%), 167 (Diphenylmethyl-Kation, 100%).

10.1.4 Diazofluoren

(3aRS,9aRS)-3a,4,5,6,7,8,9,9a-Octahydro-spiro-3H-cycloocta[c]pyrazol-3,9'-[9'H]-fluoren (129)

384 mg (2.00 mmol) Diazofluoren wurden, wie für 123 beschrieben, mit 220 mg (2.00 mmol) E-CON umgesetzt. Man erhielt 532 mg (88 %) blaßgelber Prismen mit Schmp. 102-104°C, die nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan (1:10) farblos waren: 405 mg (67 %) mit Schmp. 103-104°C (Zers.).

(C V) 5.354 mg Subst.; 16.410 mg CO_2 , 3.570 mg H_2O ;
 3.735 mg Subst.; 0.323 ccm N_2 bei 27°C/727 Torr.

$C_{21}H_{22}N_2$ (302.4)	Ber.	C 83.40	H 7.33	N 9.26
	Gef.	C 83.64	H 7.46	N 9.41

^1H -NMR($CDCl_3$): δ = 0.9 - 2.0 (m, 4,5,6,7,8- H_2 und 9- H_B), 2.23 (mc, 3a-H), 3.04 (mc, 9- H_A), 4.58 (mc, 9a-H), 6.8 - 7.8 (m, 8 aromat. H).

MS(70 eV/70°C): m/e = 274 ($M^+ - N_2$, 17%), 191 ($C_{15}H_{11}^+$, 9-Vinylfluorenyl-Kation vermutet, 8%), 178 ($C_{13}H_8N^+$, 9-Methylenfluoren-Radikalkation, 100%), 165 (8%).

(3aRS,6Z,9aRS)-3,3-Biphenylen-3a,4,5,8,9,9a-Hexahydro-spiro-3H-cycloocta[c]pyrazol-3,9'-[9'H]-fluoren (130)

768 mg (4.00 mmol) Diazofluoren wurden wie üblich mit 433 mg (4.00 mmol) E,Z-COD in Ether bei 0°C umgesetzt. Man erhielt nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan 899 mg (75 %) blaßgelbes 130 mit Schmp. 115°C (Zers.).

(LB 3) 3.839 mg Subst.; 11.775 mg CO₂, 2.310 mg H₂O;
 3.462 mg Subst.; 0.300 ccm N₂ bei 24°C/722 Torr.
 C₂₁H₂₀N₂ (300.4) Ber. C 83.96 H 6.71 N 9.33
 Gef. C 83.71 H 6.73 N 9.46

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9 - 2.6 (m, 3a-H, 4,5,8-H₂ und 9-H_B), 3.03 (mc, 9-H_A), 4.69 (mc, 9a-H), 5.68 (mc, 6,7-H), 6.8 - 7.8 (m, 8 aromat. H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.7, 25.4, 27.0 und 31.9 (4t, 4 CH₂), 47.2 (d, C-3a), 93.3 (d, C-9a), 105.8 (s, C-3), 119.9, 123.9, 125.7, 127.1, 127.9, 129.0 und 130.3 (8d, 8 aromat. CH), 129.0 und 129.2 (2d, C-6,7), 140.5, 141.3, 141.5 und 145.4 (4s, 4 quart. aromat. C).

MS(70 eV/90-100°C): m/e = 272 (M⁺ - N₂, 9%), 191 (C₁₅H₁₁⁺, 9-Vinylfluorenyl-Kation vermutet, 11%), 43 (Isopropyl⁺?, 100%).

(3aRS,6E,9aRS)-3a,4,5,8,9,9a-Hexahydro-spiro-3H-cycloocta[c]pyrazol-3,9'-[9'H]-fluoren (131)

50 ml einer 0.04 M Lösung von E,E-COD in Pentan (2.00 mmol) wurden mit 384 mg (2.00 mmol) Diazofluoren bei 0°C, wie für 125 beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt aus CH₂Cl₂/Hexan (1:6) 330 mg (55 %) farblose Prismen, die oberhalb

120°C unter Zerspringen ohne Schmelzerscheinung N₂ abgaben und bei 149-150°C schmolzen.

Von 131 wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt, deren Daten in Anhang A angeführt sind.

(C VIII) 3.760 mg Subst.; 11.503 mg CO₂, 2.310 mg H₂O;
 3.343 mg Subst.; 0.292 ccm N₂ bei 27°C/722 Torr.
 C₂₁H₂₀N₂ (300.4) Ber. C 83.96 H 6.71 N 9.33
 Gef. C 83.49 H 6.87 N 9.44

¹H-NMR (CDCl₃, Abb. 28): δ = 0.6 - 2.7 (m, 3a-H, 4,5,8-H₂ und 9-H_B), 3.40 (mc, 9-H_A), 4.40 (ddd, J = 11.4, J = 7.6, J = 1.6, 9a-H), 5.41 (mc, 6,7-H), 6.8-7.9 (m, 8 arom. H).

MS (70 eV/100-110°C): m/e = 272 (M⁺ - N₂, 9%), 191 (C₁₅H₁₁⁺, 9-Vinylfluorenyl-Kation vermutet, 35%), 31(100%).

10.1.5 Acceptor-substituierte Diazoalkane

3a,4,5,8,9,9a-Hexahydro-3H-cycloocta[c]pyrazol-3-carbonsäure-methylester (Gemisch des (3RS,3aRS,6E,9aRS)- und des (3RS,3aSR,6E,9aSR)-Isomeren 136 und 137)

Zu 30 ml 73 mM E,E-COD (2.19 mmol) in Pentan wurden bei -10°C 200 mg (2.00 mmol) Diazoessigsäure-methylester in 10 ml CH₂Cl₂ zugetropft und 12 h bei -27°C aufbewahrt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels bei 0°C verblieben 327 mg (79 %) 136/137 als blaßgelbes Öls.

¹H-NMR (CDCl₃, Rohspektrum): δ = 0.9 - 2.7 (m, 3a-H, 4,5,8-H₂ und 9-H_B), 3.05 (mc, 9-H_A beider Isomerer), 3.68 und 3.78 (2s, 2 OCH₃), 4.03 (mc, 9a-H beider Isomerer), 4.67 (dd, ³J_{3,3a} = 7.6, ⁵J_{3,9a} = 2.2, 3-H von 136), 5.42 (dd, ³J_{3,3a} = 9.4,

$^5J_{3,9a} = 3.0$, 3-H von 137), 5.55 (mc, 6,7-H); das Isomerenverhältnis wurde anhand der Höhe der OCH_3 -Signale zu 59:41 bestimmt.

Umlagerung zum 2-Pyrazolin 140

Das vorstehende Isomerengemisch destillierte man im Mikrokölbchen bei $120-140^\circ C$ (Bad)/ 10^{-4} Torr. Man erhielt 290 mg (70 %) 140 als farbloses Öl.

^1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.7 - 2.8$ (m, 4 CH_2), 3.00 (verbr. t, $J = 10.0$ Hz, 3a-H), 3.75 (s, OCH_3), 3.75 (mc, 9a-H), 5.3 - 5.7 (m, 6,7-H).

N-Benzoylderivat (141)

208 mg (1.00 mmol) 140 wurden mit 106 mg Triethylamin (1.05 mmol) in 10 ml Ether vorgelegt und 141 mg Benzoylchlorid in 5 ml Ether bei $0^\circ C$ zugetropft. Nach 1 h goß man auf Wasser und saugte den Niederschlag ab. Umkristallisation aus Diisopropylether ergab 118 mg (38 %) 141 mit Schmp. $145-147^\circ C$.

(Boe 70) 3.600 mg Subst.; 9.095 mg CO_2 , 2.150 mg H_2O ;
 2.926 mg Subst.; 0.235 ccm N_2 bei $24^\circ C/725$ Torr.
 $C_{18}H_{20}N_2O_3$ (312.4) Ber. C 69.21 H 6.45 N 8.97
 Gef. C 68.95 H 6.68 N 8.81

^1H -NMR ($CDCl_3$, Abb. 32): $\delta = 1.1 - 2.8$ (m, 4 CH_2), 3.06 (dd, $J = 10.1$, $J = 7.0$, 3a-H), 3.80 (s, OCH_3), 5.23 (dd, $J = 10.1$, $J = 7.0$, 9a-H), 5.5 - 5.7 (m, 2H, 6,7-H), 7.2 - 8.0 (m, 5 arom. H).

(3aRS,6E,9aRS)-3a,4,5,8,9,9a-Hexahydro-3H-cycloocta[c]pyrazol-3,3-dicarbonsäure-dimethylester (143)

Zu 52 ml 42 mM E,E-COD (2.18 mmol) in Pentan tropfte man in

30 min 316 mg (2.00 mmol) Diazomalonsäure-dimethylester in 10 ml CH_2Cl_2 . Nach 1 d bei 0°C dampfte man alles Flüchtige ab, wobei 630 mg eines farblosen, viskosen Öls verblieben, das aus Diisopropylether kristallisierte: 362 mg (68 %) 143 in farblosen Blättchen mit Schmp. 95°C (Zers.).

(Boe 38a) 4.082 mg Subst.; 8.753 mg CO_2 , 2.440 mg H_2O ;
2.763 mg Subst.; 0.267 ccm N_2 bei 26°C/731 Torr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$	(266.3)	Ber.	C	58.63	H	6.81	N	10.51
		Gef.	C	58.52	H	6.69	N	10.61

^1H -NMR (CDCl_3 , Abb. 33): δ = 1.1 - 2.7 (m, 3a-H, 4,5,8- H_2 und 9- H_B), 3.10 (mc, 9- H_A), 3.78 und 3.90 (2s, 2 OCH_3), 4.25 (ddd, J = 10.6, J = 6.1, J = 1.5, 9a-H), 5.60 (mc, 6,7-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 33.2, 33.7, 33.8 und 37.2 (4t, C-4,5,8,9), 44.8 (d, C-3a), 52.9 und 53.6 (2q, 2 OCH_3), 99.7 (d, C-9a), 105.8 (s, C-3), 133.4 und 135.7 (2d, C-6,7), 165.7 und 167.0 (2s, C=O).

MS(70 eV/70-80°C): m/e = 266 (M^+ , 1%), 238 ($\text{M}^+ - \text{N}_2$, 5%), 210 (9%), 206 (238 - HOCH_3 , 36%), 178 (206 - CO, 27%), 174 (238 - 2 HOCH_3 , 56%), 158 (Diazomalonester $^+$, 91%), 146 (178 - CH_3OH , 38%), 139 (22%), 126 (158 - HOCH_3 , 100%), 119 (178 - CO_2CH_3 , 48%), 106 (53%).

10.1.6. Photolysen von Diazoalkan-Addukten

(1RS,4Z,8RS)-Bicyclo[6.1.0]non-4-en (149, Lit. 50)

771 mg (5.14 mmol) 112 wurden in 200 ml Hexan gelöst und 4.5 h im Pyrexreaktor bestrahlt (Hg-Hochdrucklampe, 150 W, Fa. Normag). Nach Abdampfen des Lösungsmittels destillierte man im

Mikrokölbchen bei 60-65°C /10 Torr und erhielt 371 mg (59 %) 149 als farblose Flüssigkeit. Im ^{13}C -NMR-Spektrum waren keine Signale einer anderen Komponente zu erkennen.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 0.2 - 3.2$ (m, 12H, 5 CH_2 und 1,8-H), 5.65 (mc, 4,5-H).

^{13}C -NMR(CDCl_3): $\delta = 13.8$ (t, C-9), 18.7 (d, C-1,8), 28.1 und 30.0 (2t, C-2,3,6,7), 130.9 (d, C-4,5).

MS (70 eV/20-30°C): m/e = 122 (M^+ , 5%), 107 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 10%), 93 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 40%), 80 (C_6H_8 -Radikalkation, Konst. unbekannt, 100%), 67 (C_5H_7^+ , 1,3-Pentadien-5-yl-Kation, 95%).

(1RS,4Z,8RS)-9-Phenyl-bicyclo[6.1.0]nonen (150)

453 mg (2.00 mmol) 121 wurden, wie für 149 beschrieben, 85 min bestrahlt und aufgearbeitet. Destillation des farblosen Oels bei 110-130°C/0.001 Torr ergab 91% 150. Bei analoger Photolyse von 120 erhielt man 353 mg (89%) 150 mit identischem ^1H -NMR-Spektrum.

MM 13		3.398 mg Subst.;	11.247 mg CO_2 ,	2790 mg H_2O .
$\text{C}_{15}\text{H}_{18}$	(198.3)	Ber.	C 90.85	H 9.15
		Gef.	C 90.33	H 9.19

^1H -NMR(CDCl_3): $\delta = 0.6 - 1.3$ (m, 2 CH_2), 1.5 - 2.5 (m, 7H, 2 CH_2 und 1,8,9-H), 5.64 (mc, 4,5-H), 7.11 (s, 5 aromat. H).

^{13}C -NMR(CDCl_3): $\delta = 25.4$, 27.7, 27.9 und 29.7 (4t, C-2,3,6,7), 25.7 und 26.8 (2d, C-1,8), 31.3 (d, C-9), 125.5, 130.7 und 131.2 (3d, 5 aromat. C), 127.9 und 128.7 (2d, C-4,5), 140.5 (s. quart. aromat. C); Das Spektrum zeigte keine erkennbaren Signale eines Isomeren.

MS(70 eV/20-30°C): m/e = 198 (M^+ , 58%), 129 ($C_{10}H_9^+$, 67%), 117 ($C_9H_9^+$, vermutlich 1-Phenylallylkation, 100%).

(1RS,4E,8RS)-Bicyclo[6.1.0]nonen-9,9-dicarbonsäure-
dimethylester (155) (Gemisch mit (4Z)-Isomer 157)

360 mg (2.00 mmol) 143 wurden 2 h, wie für 149 beschrieben, in Methanol bestrahlt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhielt man 227 mg (68 %) farblosen Öls, das durch präparative DC mit Ether gereinigt wurde: 207 mg farblosen Öls, das für die Analyse erneut der DC unterworfen wurde.

(MM 15)	3.608 mg Subst.;	8.684 mg CO_2 ,	2.460 mg H_2O .
$C_{13}H_{18}O_4$ (238.3)	Ber.	C 65.53	H 7.61
	Gef.	C 65.68	H 7.63

^1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.8 - 2.7 (m, 4 CH_2 und 1,8-H), 3.70 (s, 2 OCH_3), 5.35 (mc, 4,5-H). Bei 3.71 tritt das OCH_3 -Signal von 157 als Schulter auf.

^{13}C -NMR($CDCl_3$): δ = 33.0 und 33.3 (2t, C-2,3,6,7), 35.8 (d, C-1,8), 40.8 (s, C-9), 52.4 (q, 2 OCH_3), 169.0 (s, 2 C=O). Bei 24.2, 27.0, 33.0 und 130.5 treten Signale von 157 auf. Das Intensitäts-Verhältnis der Signale von 155 und 157 beträgt im Mittel 88:12.

IR(KBr): 1725 cm^{-1} s (C=O).

MS(70 eV/20-30°C): m/e = 238 (M^+ , 4%), 206 ($M^+ - HOCH_3$, 33%), 178 (206 - CO , 33%), 158 (75%), 146 (178 - $HOCH_3$, 42%), 126 (100%).

10.1.7 Thermolysen der Diazoalkan-Addukte

Versuch mit dem Diazomethan-Addukt 112

112 wurde ohne Solvens 2 h bei 260°C (Bad) unter Argon rückflußgekocht, wobei keine N₂-Entwicklung zu beobachten war. Die blaßgelb verfärbte Probe zeigte keine Veränderung im ¹H-NMR-Spektrum.

Versuch mit dem Phenyldiazomethan-Addukt 121

121 wurde in Diethylen glykol unter Argon 10 h auf 200°C erhitzt, wobei sich quantitativ N₂ abspaltete. Die Reaktionsmischung färbte sich schwarz und man erhielt nach Eindampfen eine viskose, teils unlösliche schwarze Masse, die nicht näher untersucht wurde.

(1RS,8RS)-Spiro-bicyclo[6.1.0]nonan-9,9'-[9'H]-fluoren (160)

453 mg (1.50 mmol) 129 wurden in 10 ml Toluol 2 h unter Rückfluß gekocht, wobei sich quantitativ N₂ entwickelte. Nach Eindampfen im Vak. verblieben 393 mg (96%) farbloser Kristalle (Zers. oberhalb 141°C), die aus CH₂Cl₂/Hexan umgelöst wurden (302 mg, Schmp. 143-144°C, Zers.).

(Boe 10)	4.154 mg Sust.;	14.030 mg CO ₂ ;	2.980 mg H ₂ O.
C ₂₁ H ₂₂	(274.4)	Ber.	C 91.92 H 8.08
		Gef.	C 92.17 H 8.03

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 29.1, 32.0 und 38.8 (3t, 6 CH₂), 36.9 (s, C-9), 40.2 (d, C-1,8), 119.7, 121.2, 125.4 und 126.1 (4d, 8 aromat. CH), 140.4 und 146.3 (2s, 2 quart. aromat. C).

MS (70 eV): m/e = 274 (M⁺, 25%), 215 (8%), 203 (M⁺- C₅H₁₁, 16%), 191 (M⁺- C₆H₁₁, 21%), 178 (Phenanthren-Radikalkation

vermutet, 100%), 165 (Fluorenylkation, 17%).

Thermolyse des Diazomalonester-Addukts 143

535 mg (2.00 mmol) 143 wurden 3 h bis zum Erliegen der N_2 -Entwicklung in Xylol (Ölbad 160°C) rückfließend gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i.Vak. wurde der ölige Rückstand mittels präparativer DC aufgetrennt. Man erhielt 2 Fraktionen: die polarere Komponente (180 mg, R_F 0.6) erwies sich als das Bicyclononen 155 (38 %). Die zweite Fraktion (180 mg, R_F 0.35) ist ein Gemisch verschiedener Olefine (38 %).

10.2 Reaktionen mit Aziden

(3aRS,9aRS)-3a,4,5,6,7,8,9,9a-Octahydro-1-(p-tolyl)-1H-cycloocta[d]-1,2,3-triazol (168)

331 mg E-CON (3.00 mmol) wurden mit 395 mg (2.97 mmol) p-Tolyl-azid in 5 ml Pentan bei 0°C vereinigt. Man erhielt nach 1 d 650 mg (90 %) farblose Kristalle mit Schmp. 89-104°C. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Hexan (9:1) ergab 435 mg 168 (60 %) mit Schmp. 102-103°C.

(Boe 17D)	4.296 mg Subst.; 11.626 mg CO_2 , 3.320 mg H_2O ;			
	3.474 mg Subst.; 0.551 ml N_2 bei 24°C/717 Torr.			
$C_{15}H_{21}N_3$	Ber. C	74.03	H 8.70	N 17.27
(243.3)	Gef. C	73.85	H 8.65	N 17.20

^1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.2 - 2.8 (m, 6 CH_2), 2.28 (s, CH_3), 3.60 (mc, 9a-H), 4.28 (mc, 3a-H), 7.12 (s, 4 arom. H).

IR (KBr): 1614 schw und 1504 sst (aromat. Gerüstschw.), 812 cm^{-1} , sst (C_6H_4 -Wagging).

(3aRS,9aRS)-3a,4,5,6,7,8,9,9a-Octahydro-1-(4-methoxyphenyl)-1H-cycloocta[d]-1,2,3-triazol (169)

298 mg (2.00 mmol) p-Methoxyphenylazid wurden wie bei 168 mit 220 mg E-CON (2.00 mmol) umgesetzt. Man erhielt 515 mg eines farblosen Öls, das nicht kristallisierte.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9 - 2.9 (m, 6 CH₂), 3.53 (mc, 9a-H), 3.69 (s, OCH₃), 4.20 (mc, 3a-H), 6.7 - 7.3 (AA'BB', C₆H₄).

(3aRS,9aRS)-3a,4,5,6,7,8,9,9a-Octahydro-1-(p-tolyl)-1H-cycloocta[d]-1,2,3-triazol (172)

395 mg Tolylazid (2.97 mmol) wurden mit 2.0 ml Z-CON (1.73 g, 15.7 mmol) 5 d auf 40°C erwärmt. Nach Abdampfen des nicht umgesetzten Olefins im Hochvak. erhielt man 704 mg (97 %) farblose Nadeln mit Schmp. 93-96°C. Umkristallisation aus Cyclohexan/CH₂Cl₂ (9:1) ergab 480 mg 172 mit Schmp. 94-96°C (Zers.).

(Boe 16D)	4.232 mg Subst.;	11.508 mg CO ₂ ;	3.200 mg H ₂ O;
	2.789 mg Subst.;	0.451 ml N ₂ bei 24°C/706 Torr.	
C ₁₅ H ₂₁ N ₃	Ber.	C 74.03	H 8.70
(243.3)	Gef.	C 74.21	H 8.51
			N 17.26

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.2 - 2.7 (m, 6 CH₂), 2.28 (s, CH₃), 4.10 (mc, 3a- und 9a-H), 7.11 (s, 4 arom. H).

(3aRS,6Z,9aRS)-3a,4,5,8,9,9a-Hexahydro-1-phenyl-1H-cycloocta[d]-1,2,3-triazol (173, Lit. 91)

238 mg (2.00 mmol) Phenylazid wurden unter Kühlung mit 216 mg (2.00 mmol) E,Z-COD in 5 ml Pentan vereinigt und 1 d bei 0°C aufbewahrt. Nach Absaugen der ausgefallenen farblosen Nadeln

(439 mg, 97%, Schmp. 102-104°C) wurde aus CH_2Cl_2 /Hexan 1:3 umgelöst. Man erhielt 407 mg (90 %) 173 mit Schmp. 104°C.

(Boe 10D) 5.328 mg Subst.; 14.512 mg CO_2 , 3.590 mg H_2O ;
3.017 mg Subst.; 0.500 ml N_2 bei 25°C/728 Torr.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3$	Ber.	C	73.97	H	7.54	N	18.49
(227.3)	Gef.	C	74.33	H	7.54	N	18.18

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.8 - 2.8 (m, 4,5,8- und 9- H_2), 3.62 (mc, 9a-H), 4.36 (mc, 3a-H), 5.4 - 5.7 (m, 6,7-H), 6.8 - 7.5 (m, 5 arom. H).

IR (KBr): 1599 st und 1492 sst (aromat. Ringschwingungen), 746 sst und 690 cm^{-1} st (C_6H_5 -Wagging).

(3aRS,6Z,9aRS)-3a,4,5,8,9,9a-Hexahydro-1-(p-tolyl)-1H-cycloocta[d]-1,2,3-triazol (175)

266 mg (2.00 mmol) Tolylazid wurden mit 216 mg (2.00 mmol) E,Z-COD, wie für 173 beschrieben, umgesetzt. Man erhielt 427 mg (88 %) farbloser Nadeln mit Schmp. 113-115°C. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan ergab 385 mg (80 %) mit Schmp. 116°C.

(Boe 30D) 5.149 mg Subst.; 14.052 mg CO_2 , 3.640 mg H_2O ;
2.313 mg Subst.; 0.368 ml N_2 bei 24°C/727 Torr.

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3$	Ber.	C	74.65	H	7.94	N	17.41
(241.3)	Gef.	C	74.48	H	7.91	N	17.49

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.9 - 3.1 (m, 4,5,8- und 9- H_2), 2.30 (s, CH_3), 3.67 (mc, 9a-H), 4.42 (mc, 3a-H), 5.4 - 6.0 (m, 6,7-H), 7.12 (s, 4 arom. H).

IR (KBr): 1605 schw, 1515 m, 1495 st, (aromat. Gerüstschw.), 1460 m, 1329 m, 810 sst (C_6H_6 -Wagging), 732 cm^{-1} st (cis-Olefin-CH-Wagging).

(3aRS,6Z,9aRS)-3a,4,5,8,9,9a-Hexahydro-1-(p-methoxyphenyl)-1H-cycloocta[d]-1,2,3-triazol (176)

298 mg (2.00 mmol) p-Methoxyphenylazid wurden mit 216 mg E,Z-COD, wie für 173 beschrieben, umgesetzt. Man erhielt 485 mg (94 %) farbloser Kristalle mit Schmp. $89-91^\circ\text{C}$, die aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert wurden: 407 mg 176, Schmp. 91°C .

(Boe 28D) 3.709 mg Subst.; 9.513 mg CO_2 , 2.460 mg H_2O ;
2.712 mg Subst.; 0.406 ml N_2 bei $24^\circ\text{C}/724\text{ Torr}$.

$C_{15}H_{19}N_3O$	Ber.	C	70.00	H	7.44	N	16.33
(257.3)	Gef.	C	70.00	H	7.42	N	16.32

^1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.1 - 2.7$ (m, 4,5,8- und 9- H_2), 3.68 (s, OCH_3), 3.53 (mc, 9a-H), 4.20 (mc, 3a-H), 5.4 - 6.0 (m, 6,7-H), 6.7 - 7.3 (AA'BB', C_6H_4).

IR(KBr): 1514 sst, 1495 st (Aromatenschw.), 1463 m, 1240 sst (C-O), 820 st (C_6H_4 -Wagging), 733 cm^{-1} (cis-Olefin-Wagging).

(3aRS,6E,9aRS)-3a,4,5,8,9,9a-Hexahydro-1-phenyl-1H-cycloocta[d]-1,2,3-triazol (177)

Zu 37 ml 57 mM E,E-COD in Pentan (2.11 mmol) wurden bei -10°C unter Rühren 238 mg (2.00 mmol) Phenylazid in 10 ml CH_2Cl_2 in 30 min zugetropft. Nach 1 d bei -25°C wurde im Vak. eingedampft und aus Diisopropylether umkristallisiert. Man erhielt 396 mg (87 %) 177 als farblose Blättchen mit Schmp. $132-133^\circ\text{C}$ (Zers.).

(Boe 63) 3.063 mg Subst.; 8.279 mg CO₂, 2.040 mg H₂O;
1.948 mg Subst.; 0.330 ml N₂ bei 25°C/724 Torr.

C ₁₄ H ₁₇ N ₃	Ber.	C	73.97	H	7.54	N	18.49
(227.3)	Gef.	C	73.76	H	7.45	N	18.49

¹H-NMR (CDCl₃, Abb 34): δ = 1.2 - 2.9 (m, 4,5,8- und 9-H₂),
3.45 (verbr. t, J = 10 Hz, 9a-H), 4.15 (mc, 3a-H), 5.4 - 5.7
(mc, 6,7-H), 6.8 - 7.5 (m, 5 aromat. H).

IR (KBr): 1603, 1490 und 1450 (aromat. Gerüstschw.), 750 und
690 cm⁻¹ sst (C₆H₅-Wagging).

MS (70 eV/70-80°C): m/e = 199 (M⁺- N₂, 23%), 170 (C₁₂H₁₂N⁺,
15%), 132 (C₉H₁₀N⁺, 41%), 130 (C₉H₈N⁺, 23%), 119 (C₆H₅N₃⁺,
100%), 118 (C₇H₆N⁺, 67%), 104 (C₆H₄N₂⁺, 46%).

(3aRS,6E,9aRS)-3a,4,5,8,9,9a-Hexahydro-(4-nitrophenyl)-
1H-cycloocta[d]-1,2,3-triazol (178)

77 ml 28 mM E,E-COD in Pentan (2.17 mmol) wurden wie bei 177
mit 328 mg 4-Nitrophenylazid (2.00 mmol) umgesetzt. Nach 1h bei
0°C wurden 510 mg gelbe Kristalle (94%) mit Schmp. 189-190°C
abgesaugt und aus CHCl₃/Hexan umkristallisiert (Schmp. 190-
191°C).

(BP 25) 4.356 mg Subst.; 9.824 mg CO₂, 2.330 mg H₂O;
2.001 mg Subst.; 0.374 ml N₂ bei 24°C/727 Torr.

C ₁₄ H ₁₆ N ₄ O ₂	Ber.	C	61.75	H	5.92	N	20.58
(272.3)	Gef.	C	61.55	H	5.99	N	20.55

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.3 - 3.0$ (m, 4,5,8- und 9- H_2), 3.53 (t, J = 9 Hz, 9a-H), 4.35 (t, J = 9 Hz, 3a-H), 5.5 - 5.8 (mc, 6,7-H), 7.1 - 8.4 (AA'BB', C_6H_4).

(3aRS,5aRS,8aRS,10aRS)-1,3a,4,5,5a,8,8a,9,10,10a-Decahydro-1,8-diphenyl-cycloocta[1,2-d:5,6-d']di(1,2,3-triazol) und
(3aRS,5aRS,8aRS,10aRS)-1,3a,4,5,5a,8,8a,9,10,10a-Decahydro-1,6-diphenyl-cycloocta[1,2-d:5,6-d']di(1,2,3-triazol) (179 und 180)

341 mg (1.50 mmol) 177 wurden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 179 mg Phenylazid (1.50 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 1 d bei 0°C dampfte man das Lösungsmittel ab und kristallisierte aus CH_2Cl_2 /Hexan (1:3) um. Man erhielt 380 mg 179/180 (73 %) mit Schmp. $165-170^\circ\text{C}$; nochmaliges Umlösen ergab 324 mg mit Schmp. $169-170^\circ\text{C}$.

(Boe 65)	3.751 mg Subst.;	9.462 mg CO_2 ;	2.130 mg H_2O ;
	1.977 mg Subst.;	0.440 ml N_2	bei $26^\circ\text{C}/725$ Torr.
$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_6$	Ber.	C 69.34	H 6.40 N 24.26
(346.4)	Gef.	C 68.88	H 6.35 N 24.24

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.6 - 2.1$ (m, 2 CH_2), 2.4 - 3.13 (m, 2 CH_2), 3.70 (mc, 5a,10a-H von 179 und 8a,10a-H von 180), 4.31 (mc, 3a,8a-H von 179 und 3a,5a-H von 180), 6.9 - 7.6 (m, 10 aromat. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Abb. 35): $\delta = 32.2, 32.9, 33.1$ und 33.7 (4t, C-4,5,9,10 beider Isomerer), 61.15 und 61.24 (d, C-5a,10a von 179 und C-8a,10a von 180), 85.6 (d, C-3a,8a von 179 und C-3a,5a von 180), 115.4, 123.1 und 129.4 (3d, aromat. CH), 140.0 (s, quart.

aromat. C).

IR(KBr): 1603 sst und 1500 sst (aromat. Gerüstschw.), 750 sst und 690 st cm^{-1} (C_6H_5 -Wagging).

Umsetzungen mit (R)-2-Azido-propionsäuremethylester (57)

($\alpha\text{R}, 6\text{E}$)-3a,4,5,8,9,9a-Hexahydro- α -methyl-1H-cycloocta-[d]-1,2,3-triazol-1-essigsäuremethylester; (3aR,9aR)- und (3aS,9aS)-Diastereomeren-Gemisch (182/183)

391 mg (3.03 mmol) 57 wurden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter Rühren bei 0°C zu 84 ml 39 mM E,E-COD in Pentan (3.03 mmol) getropft. Nach 12 h bei 0°C dampfte man das Lösungsmittel im Vak. ab und destillierte bei $130\text{--}150^\circ\text{C}/0.001$ Torr. Man erhielt 519 mg (72 %) 182/183 als farbloses, leicht bewegliches Öl.

(Boe 59) 3.650 mg Subst.; 8.147 mg CO_2 , 2.630 mg H_2O ;
2.791 mg Subst.; 0.456 ml N_2 bei $25^\circ\text{C}/719$ Torr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$	Ber.	C 60.73	H 8.07	N 17.71
(237.3)	Gef.	C 60.91	H 8.06	N 17.70

^1H -NMR (CDCl_3 , Abb. 36): $\delta = 0.6 - 2.7$ (m, 4,5,8- und 9- H_2), 1.51 (d, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, C- CH_3 des Isomer A), 1.73 (d, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, C- CH_3 des Isomer B), 2.95 (mc, 9a-H beider Isomerer), 3.68 (s, OCH_3 beider Isomerer), 3.6 - 4.1 (m, 2'-H des Isomer B und 3a-H beider Isomerer), 4.52 (q, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, 2'-H des Isomer A), 5.45 (mc, 6,7-H).

IR (Film): 1738 cm^{-1} , st (breit, C=O).

MS (70 ev/ 30°C): $m/e = 209$ ($\text{M}^+ - \text{N}_2$, 18%), 150 ($209 - \text{CO}_2\text{CH}_3^+$, 100%).

(α R, α' R)-1,3a,4,5,5a,8,8a,9,10,10a-Decahydro- α,α' -dimethyl-
cycloocta[1,2-d:5,6-d']di-1,2,3-triazol-1,8-essigsäure-dime-
thylester; Diastereomeren-Gemisch der (3aR,5aR,8aR,10aR)- und
(3aS,5aS,8aS,10aS)-Verbindung (184/185)

476 mg (2.00 mmol) des 1:1-Addukts 182/183 wurden mit 256 mg 57
(1.98 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 bei 0°C vereinigt. Nach 1 d bei
Raumtemp. brachte man im Vak. zur Trockene, wobei man 743 mg
(102 %) teilkristallines Öl erhielt. Anreiben mit abs. Ether
ergab 380 mg farblose Kristalle von 184/185, die aus Aceton/
Hexan umkristallisiert wurden (294 mg, 41 %, Schmp. 147°C,
Zers.). Eine Unterscheidung von 186/187 ist mir nicht möglich;
die Zuordnung kann somit auch umgekehrt sein.

(Boe 51) 3.996 mg Subst.; 7.663 mg CO_2 , 2.550 mg H_2O ;
2.000 mg Subst.; 0.420 ml N_2 bei 26°C, 722 Torr.
 $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_4$ Ber. C 52.44 H 7.15 N 22.94
(366.4) Gef. C 52.33 H 7.14 N 22.78

^1H -NMR (C_6D_6 , Abb. 37a): δ = 0.8 - 2.0 (m, 4,5,9- und 10- H_2),
1.23 (d, ^3J = 7.5 Hz, 2 C- CH_3 von Isomer A), 1.72 (d, ^3J = 7.5
Hz, 2 C- CH_3 von Isomer B), 2.85 (mc, 5a,10a-H beider Isomerer),
3.20 und 3.25 (2s, 2 OCH_3 beider Isomerer), 3.2 - 4.0 (m,
2',2''-H von Isomer B und 3a,8a-H beider Isomerer), 4.29 (q,
2',2''-H von Isomer A).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , äquivalente Signale der Diastereomeren jeweils
zusammen): δ = 16.3 und 17.3 (2q, CCH_3), 33.0, 33.3, 35.3 (3t,
C-4,5,9,10), 52.1 und 52.2 (2q, OCH_3), 55.4 und 56.8 (2d, C-

5a,10a), 63.9 und 65.8 (2d, C-2',2''), 84.4 und 85.9 (2d, C-3a,8a), 172.0 und 172.1 (2s, C=O).

MS (70 eV/110°C): m/e = 310 (M⁺- 2N₂, 5%), 251 (310 - CO₂CH₃, 18%), 181 (37%), 168 (57%), 155 (16%), 142 (32%), 28 (N₂, 100%).

(αR,α'R)-1,3a,4,5,5a,6,8a,9,10,10a-Decahydro-α,α'-dimethyl-
cycloocta[1,2-d:5,6-d']di-1,2,3-triazol-1,6-essigsäure-
dimethylester; Diastereomeren-Gemisch der (3aR,5aR,8aR,10aR)-
und (3aS,5aS,8aS,10aS)-Verbindung (186/187)

Eindunsten der Mutterlauge und der Waschlaugen obiger Reaktion
ergab 304 mg farbloser Kristalle mit Schmp. 103-130°C, die aus
Diisopropylether umkristallisiert wurden (247 mg, 34%, Schmp.
113-114°C). Die Zuordnung ist willkürlich (vgl. S. 98).

(Boe 47) 3.968 mg Subst.; 7.674 mg CO₂, 2.510 mg H₂O;
1.667 mg Subst.; 0.350 ml N₂ bei 25°C/722 Torr.

C ₁₆ H ₂₆ N ₆ O ₄	Ber.	C 52.44	H 7.15	N 22.94
(366.4)	Gef.	C 52.78	H 7.08	N 22.85

¹H-NMR (C₆D₆, Abb. 37b): δ = 0.8 - 1.9 (m, 4,5,9- und 10-H₂),
1.29 (d, ³J = 7.4 Hz, 2 C-CH₃ von Isomer A), 1.71 (d, ³J = 6.6
Hz, 2 C-CH₃ vom Isomer B), 2.80 (mc, 8a,10a-H beider Isomerer),
3.31 und 3.34 (2s, 2 OCH₃), 3.3 - 3.9 (m, 2',2''-H von Isomer B
und 3a,5a-H beider Isomerer), 4.32 (q, 2',2''-H von Isomer A).

¹³C-NMR (CDCl₃, äquivalente Signale der Diastereomeren jeweils
zusammen): δ = 16.4 und 17.2 (2q, C-CH₃), 32.6, 33.7, 33.9 und
35.0 (4t, C-4,5,9,10), 52.19 und 52.25 (2q, OCH₃), 55.7 und

57.0 (2d, C-8a,10a), 63.4 und 65.3 (2d, 2'-C und 2' C), 85.1 und 86.5 (2d, C-3a,5a), 171.98 und 172.04 (2s, C=O).

MS (70 eV/110°C): m/e = 310 (M^+ - 2N₂, 5%), 251 (310 - CO₂CH₃, 17%), 181 (29%), 168 (45%), 142 (26%), 96 (24%), 28 (N₂⁺, 100%).

10.3. Nitriloxide

(3aRS,9aSR)-3-(9'-Anthryl)-3a,4,5,6,7,8,9,9a-octahydro-cycloocta[d]isoxazol (193)

Bei 0°C wurden 439 mg 191 (2.00 mmol) mit 222 mg E-CON (2.02 mmol) in 10 ml CH₂Cl₂ 12 h aufbewahrt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man 604 mg 193 (92 %) in hellgelben Kristallen mit Schmp. 165-167°C, die nach Umlösen aus Ethanol bei 167-168°C schmolzen.

(MM 5) 3.859 mg Subst.; 11.873 mg CO₂, 2.470 mg H₂O;
7.099 mg Subst.; 0.265 ml N₂ bei 723 Torr/23°C.

C ₂₃ H ₂₃ NO	Ber.	C 83.86	H 7.04	N 4.25
(329.4)	Gef.	C 83.96	H 7.16	N 4.10

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9 - 2.7 (m, 6 CH₂), 3.66 (ddd, 3a-H, J_{3a,4A} = 12 Hz, J_{3a,4B} = 9.0 Hz, J_{3a,9a} ≈ 4 Hz), 4.75 (ddd, 9a-H, ³J_{9a,9A} = 13 Hz, ³J_{9a,9B} = 10 Hz, ³J_{9a,3a} ≈ 4 Hz), 7.2 - 8.1 (m, 8 arom. H), 8.41 (s, 1H, 10'-H).

MS (70 eV/100°C): m/e = 329 (M^+ , 68%), 219 (Anthryl-CNO⁺, 202, 64%), 203 (Anthryl-CN⁺, 203, 100%).

(3aRS,9aRS)-3-(9'-Anthryl)-3a,4,5,6,7,8,9,9a-octahydro-
cycloocta[d]isoxazol (195)

439 mg (2.00 mmol) 191 wurden bei Raumtemp. mit 1.00 g Z-CON (9.08 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 vereinigt. Nach 7 d dampfte man i. Vak. alles Flüchtige ab, wobei ein gelbes Öl zurückblieb, das aus CHCl_3 /Hexan (1:2) kristallisierte. Man erhielt 594 mg (90 %) 195 mit Schmp. 165-166°C. Umkristallisation aus demselben Gemisch ergab 490 mg mit Schmp. 166-167°C.

(BP 135)	3.883 mg Subst.;	11.898 mg CO_2 ;	2.450 mg H_2O ;
	3.421 mg Subst.;	0.132 ml N_2	bei 26°C/732 Torr.
$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}$	Ber. C 83.85	H 7.04	N 4.25
(329.4)	Gef. C 83.62	H 7.06	N 4.24

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.6 - 2.4 (m, 6 CH_2), 3.58 (verbr. t, $J \approx 10$ Hz, 3a-H), 4.90 (dt, $J \approx 10$ Hz, $J \approx 7$ Hz, 9a-H), 7.2 - 8.1 (m, 8 arom. H), 8.38 (verbr. s, 1H).

(3aRS,6Z,9aSR)-3a,4,5,8,9,9a-Hexahydro-3-(2,4,6-trimethylphe-
nyl)-cycloocta[d]isoxazol (196)

216 mg E,Z-COD (2.00 mmol) wurden in 5 ml CH_2Cl_2 bei 0°C mit 322 mg (2.00 mmol) 190 1 d bei 0°C aufbewahrt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 535 mg eines farblosen Öls (99 %), das nach Hochvakuum-Destillation bei 120°C/0.001 Torr zu einem zähen, farblosen Harz erstarrte: 497 mg, 92%.

(Boe55/49D)	3.665 mg Subst.;	10.706 mg CO_2 ;	2.810 mg H_2O ;
$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}$	3.844 mg Subst.;	0.187 ml N_2	bei 25°C/724 Torr.

(269.4)	Ber.	C	80.25	H	8.61	N	5.20
	Gef.	C	79.72	H	8.58	N	5.31

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.0 - 2.9 (m, 4 CH_2), 2.13 (s, p- CH_3), 2.23 (s, 2 o- CH_3), 3.51 (mc, 3a-H), 4.47 (mc, 9a-H), 5.3 - 5.9 (m, 6,7-H), 6.77 (verbr. s, 2 aromat. H).

IR (KBr): 1607 m, 1455 sst, breit (aromat. Ringschw.), 1375 st, 849 st, 730 cm^{-1} st (aromat. Wagging).

(3aRS,9aSR)-3-(9'-Anthryl)-3a,4,5,8,9,9a-hexahydro-
cycloocta[d]isoxazol (197)

Umsetzung von 433 mg (4.00 mol) E,Z-COD mit 1.17 g (4.00 mmol) 191 und Aufarbeitung wie bei 193 ergab 1.26 g (96 %) eines blaßgelben, festen Schaumes, der aus Ethanol kristallisierte: 1.02 g, 77 %, Schmp. 177-178°C.

(MM 6)	4.017 mg Subst.;	12.364 mg CO ₂ ,	2.350 mg H ₂ O;
C ₂₃ H ₂₁ NO	4.193 mg Subst.;	0.167 ml N ₂ bei 23°C/719 Torr.	
(327.4)	Ber.	C 84.37	H 6.46 N 4.28
	Gef.	C 84.00	H 6.55 N 4.35

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Abb. 42): δ = 0.9 - 2.6 (m, 4 CH_2), 3.81 (dt, 3a-H, $J_{3a,4A} = J_{3a,9a} = 11\text{ Hz}$, $J_{3a,4B} = 4\text{ Hz}$), 4.75 (dt, 9a-H, $J_{9a,3a} = J_{9a,9B} = 11\text{ Hz}$, $J_{9a,9A} = 3\text{ Hz}$), 5.2 - 5.9 (m, 6,7-H), 7.1 - 8.0 (m, 8 aromat. H), 8.39 (s, 10'-H).

MS(70 eV/100-110°C): m/e= 327 (M^+ , 70 %), 219 (Anthryl- CNO^+ , 202 33%), 203 (Anthryl- CN^+ , 203, 100%).

(3aRS,6Z,9aRS)-3a,4,5,8,9,9a-Hexahydro-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-cycloocta[d]isoxazol (198)

4.23 g (39.1 mmol) Z,Z-COD wurden 20 d mit 322 mg (2.00 mmol) 190 in 5 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile destillierte man bei $120^\circ\text{C}/0.001$ Torr 479 mg (89 %) 198 als farbloses Öl, das nach kurzer Zeit kristallisierte; Schmp. $62 - 64^\circ\text{C}$.

(Boe 48D) 3.004 mg Subst.; 8.846 mg CO_2 , 2.320 mg H_2O ;
 $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NO}$ 3.672 mg Subst.; 0.182 ml N_2 bei $25^\circ\text{C}/724$ Torr.
(269.4) Ber. C 80.25 H 8.61 N 5.20
 Gef. C 80.36 H 8.64 N 5.41

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.1 - 2.7$ (m, 4 CH_2), 2.22 (verbr. s, 9H, 3 CH_3), 3.37 (mc, 3a-H), 4.55 (mc, 9a-H), 5.3 - 5.8 (m, 6,7-H), 6.84 (verbr. s, 2 aromat. H).

(3aRS,6E,9aSR)-3a,4,5,8,9,9a-Hexahydro-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-cycloocta[d]isoxazol (199)

77 ml (2.20 mmol) 28.6 mM E,E-COD in Pentan (Gehalt durch GC-Bestimmung) wurden bei -10°C in 30 min mit 322 mg 190 (2.00 mmol) in 15 ml Methylenchlorid vereinigt und 12 h bei 0°C aufbewahrt. Aufarbeitung wie bei 196 ergab 474 mg (88 %) 199 als blaßgelbes Harz, das nach einiger Zeit erstarrte. Umkristallisation aus Hexan lieferte 450 mg (84 %) farblose Kuben mit Schmp. $100 - 101^\circ\text{C}$.

(C II)	3.956 mg Subst.; 11.670 mg CO ₂ , 3.150 mg H ₂ O;
C ₁₈ H ₂₃ NO	3.580 mg Subst.; 0.165 ml N ₂ bei 27°C/723 Torr.
(269.4)	Ber. C 80.25 H 8.61 N 5.20
	Gef. C 80.50 H 8.91 N 4.99

¹H-NMR (CDCl₃, Abb. 39): δ = 1.6 - 2.6 (m, 4 CH₂), 2.18 (s, 2 o-CH₃), 2.26 (s, p-CH₃), 3.15 (dt, J ≈ 10 Hz, J ≈ 2 Hz, 3a-H), 4.29 (dt, J ≈ 10 Hz, J ≈ 2 Hz, 9a-H), 5.4 - 5.6 (mc, 6,7-H), 6.85 (s, 2 arom. H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.8 (verbr. q, o-CH₃), 21.0 (q, p-CH₃), 32.1, 33.8 und 38.6 (3t, C-4,5,8,9), 59.9 (d, C-3a), 90.5 (d, C-9a), 126.0 (s, C-4'), 128.5 (d, C-3',5'), 133.8 und 135.9 (2d, C-6,7), 137.6 (s, C-2',6'), 138.3 (s, C-1'), 159.4 (s, C-3).

IR (KBr): 1613 schw (aromat. Ringschw.), 990 st; 880 cm⁻¹ st (aromat. CH-Wagging).

MS (70 ev/50-60°C): m/e = 269 (100%), 254 (M⁺-CH₃, 13%), 226 (M⁺-HCNO, 58%), 212 (18%), 198 (28%), 172 (C₁₂H₁₄N, vielleicht H₂C=CH-CH≡N-Ar⁺, 83%), 159 (172-CH₃, 44%), 146 (ArCNH⁺, 33%), 145 (ArCN⁺, 57%), 119 (Ar⁺, 30%), 83 (26%).

(3aRS,5aSR,8aRS,10aRS)-3,8-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-3a,4,5-5a,8a,9,10,10a-octahydro-cycloocta[1,2-d:5,6-d']diisoxazol
(200); Vertauschung mit 201 ist möglich

413 mg (1.53 mmol) des 1:1-Adduktes 199 wurden in 5 ml CH₂Cl₂ mit 247 mg (1.53 mmol) 190 vereinigt (leichte Erwärmung) und 12 h bei 0°C aufbewahrt. Nach Abrotieren des Lösungsmittels und

Aufnahmen des farblosen Öls in CHCl_3 erhielt man nach Zugabe von Hexan 480 mg (73 %) farblose Kristalle, die unscharf bei 255 - 305°C schmolzen. Zweimaliges Umkristallisieren aus demselben Gemisch erbrachte 153 mg (23 %) farbloser Quader von 200, die bei 260 - 261°C schmolzen.

(Boe 60) 3.614 mg Subst.; 10.334 mg CO_2 , 2.620 mg H_2O .
 3.650 mg Subst.; 0.216 ml N_2 bei 25°C/717 Torr.
 $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$ Ber. C 78.10 H 7.96 N 6.51
 (430.6) Gef. C 78.03 H 8.11 N 6.40

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Abb. 40): δ = 1.2 - 2.7 (m, 4 CH_2), 2.13 (s, 4 o- CH_3), 2.22 (s, 2 p- CH_3), 3.12 (mc, 3a,8a-H), 4.37 (mc, 5a,10a-H), 6.79 (verbr. s, 4 arom. H).

(3aRS,5aSR,8aRS,10aRS)-3,6-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-3a,4,5-5a,8a,9,10,10a-octahydro-cycloocta[1,2-d:5,6-d']diisoxazol
(201); Vertauschung mit 200 ist möglich

Aus der Mutterlauge der vorstehenden Reaktion erhielt man 220 mg (33 %) rautenförmiger Blättchen von 201 mit Schmp. 275 - 301°C, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus CHCl_3 /Hexan (1:2) bei 299 - 301°C schmolzen.

(C III) 3.961 mg Subst.; 11.314 mg CO_2 , 2.850 mg H_2O ;
 3.585 mg Subst.; 0.220 ml N_2 bei 30°C/725 Torr.
 $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2$ Ber. C 78.10 H 7.96 N 6.51
 (430.6) Gef. C 77.95 H 8.05 N 6.60

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.5 - 2.6 (m, 4 CH_2), 2.20 (s, 4 o- CH_3), 2.28 (s, 2 p- CH_3), 3.10 (mc, 3a,5a-H), 4.28 (mc, 8a,10a-H),

6.88 (verbr. s, 4 arom. H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , Abb. 41): $\delta = 20.2$ (verbr. q, 4 o- CH_3), 21.1 (q, 2 p- CH_3), 28.7 und 35.7 (2t, C-4,5,9,10), 57.9 (d, C-3a,5a), 88.9 (d, C-8a,10a), 125.2 (s, C-4',4''), 128.6 (d, C-3',5',3'',5''), 135.9 und 137.8 (2 verbr. s, 2 o- CCH_3), 138.8 (s, C-1',C-1''), 161.3 (s, C-3,6).

MS (70eV/180-190°C): m/e = 430 (M^+ , 21%), 85 ($\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}^+$, 95%), 83 ($\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}^+$, 100%).

Reaktionen mit (S)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-nitriloxid (58)

[(4S)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]-3a,4,5,6,7,8,9,9a-octa-
hydrocycloocta[d]isoxazol (Diastereomerengemisch der
(3aR,9aS)- und der (3aS,9aR)-Verbindung 206/207)

359 mg des Hydroxamsäurechlorids 205 (2.00 mmol) vereinigte man mit 220 mg E-CON (2.00 mmol) in 10 ml abs. Benzol und tropfte unter Rühren 205 mg (2.01 mmol) Triethylamin in 5 ml Benzol in 30 min zu. Nach 18 h bei Raumtemp. wurde das Triethylammoniumchlorid abfiltriert, mit Benzol ausgewaschen und die Lösung i.Vak. eingedampft. Destillation im Kugelrohr bei $110^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr ergab 321 mg (63 %) farbloses 206/207-Diastereomeren-Gemisch als Öl, das nicht analysenrein erhalten wurde.

(Boe 49)	3.311 mg Subst.;	7.768 mg CO_2 ,	2.710 mg H_2O ;
	3.693 mg Subst.;	0.195 ml N_2	bei $25^\circ\text{C}/721$ Torr.
$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{NO}_3$	Ber. C 66.37	H 9.15	N 5.54
(253.3)	Gef. C 64.03	H 9.16	N 5.74

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , Abb. 43): $\delta = 0.8 - 2.3$ (m, 6 CH_2), 1.27, 1.30, 1.37 und 1.42 (4s, 2 CH_3 beider Isomerer), 3.04 (mc, 3a-H beider Isomerer), 3.7 - 4.7 (m, 9a-H, 4'-H, 5'- H_2 beider Isomerer); (CDCl_3): $\delta = 1.1 - 2.5$ (m, 6 CH_2), 1.38 und 1.44 (2s, 2 CH_3 beider Isomerer), 3.15 (mc, 3a-H, beider Isomerer), 3.9 - 4.6 (m, 9a-H und 5'- H_2 beider Isomerer), 4.76 (mc, 4'-H beider Isomerer).

(6Z)-[(4S)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]-3a,4,5,8,9,9a-hexahydrocycloocta[d]isoxazol (Diastereomerengemisch der (3aR,9aS)- und der (3aS,9aR)-Verbindung 208/209)

539 mg (3.00 mmol) E,Z-COD wurden wie vorstehend mit 324 mg (3.00 mmol) 205 und 303 mg Triethylamin (3.00 mmol) umgesetzt und aufgearbeitet. Die Destillation bei $110-130^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr ergab 383 mg 208/209 (51 %), das wie oben nicht analysenrein war.

(K 10)	4.497 mg Subst.;	10.540 mg CO_2 ,	3.300 mg H_2O ;
	3.653 mg Subst.;	0.180 ml N_2	bei $25^\circ\text{C}/727$ Torr.
$\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_3$	Ber.	C 66.90	H 8.42 N 5.57
(251.3)	Gef.	C 63.96	H 8.21 N 5.40

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.3 - 2.7$ (m, 4 CH_2), 1.39 und 1.45 (2s, 2 CH_3 beider Isomerer), 3.37 (mc, 3a-H beider Isomerer), 4.0 - 4.9 (m, 9a-H, 4'-H, 5'- H_2 beider Isomerer), 5.4 - 5.9 (m, 6,7-H beider Isomerer).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , Abb. 44): $\delta = 22.3, 23.7, 25.0, 25.5, 26.2, 26.3, 31.3$ und 31.4 (C-4,5,8,9 und CH_3), 51.7 und 52.4 (2d,

C-3a), 66.5 und 66.9 (2t, C-5'), 70.5 und 71.5 (d, C-9a), 87.7 und 87.9 (2d, C-4'), 109.8 und 110.1 (2s, C-2'), 128.8, 128.9, 130.3 und 130.4 (4d, C-6,7), 159.1 und 159.8 (2s, C-3).

(6E)-[(4S)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]-3a,4,5,8,9,9a-hexahydrocycloocta[d]isoxazol (Diastereomerengemisch der (3aR,9aS)- und der (3aS,9aR)-Verbindung 210/211)

90 ml 35 mM E,E-COD (3.15 mmol) in Pentan wurden mit 60 ml CH_2Cl_2 verdünnt und 539 mg 205 (3.00 mmol) zugegeben. Diese Lösung wurde wie bei 208/209 mit Triethylamin umgesetzt und aufgearbeitet. Destillation im Kugelrohr bei 130-140°C/10⁻³ Torr ergab 390 mg (52 %) 210/211 als farbloses Öl, das nicht analysenrein war.

(Boe 50) 3.093 mg Subst.; 7.686 mg CO₂, 2.080 mg H₂O;
 3.000 mg Subst.; 0.130 ml N₂ bei 25°C/721 Torr.

C ₁₄ H ₂₁ NO ₃	Ber.	C	66.90	H	8.42	N	5.57
(251.3)	Gef.	C	67.82	H	7.53	N	4.71

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.6 - 2.8 (m, 4 CH₂), 1.22, 1.28, 1.33 und 1.38 (4s, CH₃ beider Isomerer), 2.78 (mc, 3a-H beider Isomerer), 3.5 - 4.8 (m, 4H, 9a-,4'-H, 5'-H₂ beider Isomerer), 5.0 - 5.2 (m, 2 Vinyl-H); (CDCl₃): δ = 0.5 - 2.7 (m, 4 CH₂), 1.38 und 1.46 (2s, 4 CH₃), 3.9 - 4.3 (m, 9a-H, 5'-H₂ beider und 4'-H eines Isomeren), 4.75 (mc, 4'-H eines Isomeren), 5.4 - 5.6 (m, 6,7-H).

3,8-Bis[(4S)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]-3a,4,5,5a,8a,9,10-10a-octahydrocycloocta[1,2-d:5,6-d']diisoxazol; 1:1-Diastereomeren-Gemisch der (3aR,5aS,8aR,10aS)- und der (3aS,5aR,8aS,10aR)-Verbindung 212/213; Vertauschung mit 214/215 ist möglich

452 mg (1.80 mmol) des obigen Diastereomeren-Gemisches der 1:1-Addukte 210/211 wurden mit 329 mg 205 (1.83 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 vorgelegt und bei Raumtemp. in 15 min mit 200 mg (1.98 mmol) Triethylamin in 15 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 1 d bei Raumtemp. wurde auf 5 ml eingengt, 20 ml Ether zugegeben und 5 h bei 0°C aufbewahrt. Das ausgefallene Triethylammoniumchlorid filtrierte man ab und dampfte die Lösung i.Vak ein. Man erhielt 640 mg (90 %) eines farblosen, unscharf schmelzenden Kristallisats. Dieses löste man in warmem Ether und kühlte auf -30°C ab: 162 mg (23 %) farblose, faserige Nadeln mit Schmp. 182-186°C. Umlösen aus Methanol ergab 105 mg mit Schmp. 185-186°C.

(Boe 71)	4.277 mg Subst.;	9.574 mg CO_2 ,	2.930 mg H_2O ;
	2.846 mg Subst.;	0.186 ml N_2 bei 27°C/727 Torr.	
$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$	Ber.	C 60.89	H 7.67 N 7.10
(394.5)	Gef.	C 61.09	H 7.67 N 7.12

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 1.3 - 2.7 (m, 4,5,9- und 10-H), 2.99 (mc, 3a,8a-H), 4.0-4.4 (m, 5a,10a-H und 5',5''-H₂), 4.70 (mc, 4',4''-H), 1.46 (s, CH_3).

3,6-Bis[(4S)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl]-3a,4,5,5a,8a,9,10-10a-octahydrocycloocta[1,2-d:5,6-d']diisoxazol; 1:1-Diastereomeren-Gemisch der (3aR,5aS,8aR,10aS)- und der (3aS,5aR,8aS,10aR)-Verbindung 214/215; Vertauschung mit 212/213 ist möglich

Die Mutterlauge obiger Umsetzung wurde i.Vak. eingedampft und der teilkristalline Rückstand mit warmem Diisopropylether gelöst. Nach Abkühlen auf -30°C erhielt man 210 mg (30 %) farbloser feiner Nadeln mit Schmp. $129-130^{\circ}\text{C}$, die nach Umlösen aus demselben Solvens unverändert schmolzen.

(Boe 72)	3.752 mg Subst.;	8.428 mg CO_2 ;	2.590 mg H_2O ;
	2.760 mg Subst.;	0.177 ml N_2	bei $27^{\circ}\text{C}/727$ Torr.
$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$	Ber.	C 60.89	H 7.67 N 7.10
(394.5)	Gef.	C 61.30	H 7.72 N 6.98

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{Abb. 45}): \delta = 1.36 \text{ und } 1.44 \text{ (2s, CH}_3\text{)}, 1.4 - 2.8 \text{ (m, 4,5,9- und 10-H)}, 2.99 \text{ (mc, 3a,5a-H)}, 3.8 - 4.4 \text{ (m, 8a,10a-H)}, 4.01 \text{ und } 4.09 \text{ (2d, J = 6.5 Hz, 5',5''-H}_2\text{)}, 4.98 \text{ und } 5.00 \text{ (2t, J = 6.5 Hz, 4',4''-H)}.$

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{Abb. 46}): \delta = 24.7, 24.8, 26.08 \text{ und } 26.14 \text{ (4q, 4 CH}_3\text{)}, 29.0, 31.1, 33.8 \text{ und } 35.7 \text{ (4t, C-4,5,9,10)}, 55.3 \text{ und } 55.4 \text{ (2d, C-3a,5a)}, 67.3 \text{ (t, C-5',5'')}, 71.1 \text{ (d, C-4',4'')}, 89.2 \text{ und } 89.3 \text{ (2d, C-8a,10a)}, 110.3 \text{ (s, C-2',2'')}, 158.3 \text{ und } 158.5 \text{ (2s, C-3,6)}.$

10.4. Nitrone (Azomethinoxide)

C-Phenyl-N-methylnitron (218)

(3RS,3aRS,9aSR)-2-Methyl-3-phenyl-perhydro-cycloocta[d]isoxazol
(222) und (3RS,3aSR,9aRS)-Isomeres 223

Lit. 91; in einer Wiederholung wurde die Ausbeute durch $^1\text{H-NMR}$ -Standard-Analyse nach 5d bei 25°C zu 83 % bestimmt (1.00 mmol-Ansatz mit 113 mg (0.673 mmol) 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Standard; Integralverhältnis 8.62 (Produkt): 7.02 (Standard)); das Isomerenverhältnis 50:50 wurde durch Integration der 3-H bestimmt.

(3RS,3aRS,9aRS)-2-Methyl-3-phenyl-perhydro-cycloocta[d]isoxazol
(226) und (3RS,3aSR,9aSR)-Isomeres 227

1.23 g (9.10 mmol) 218 wurden ohne Lösungsmittel mit 5 ml Z-CON 20 d auf 90°C erhitzt. Nicht umgesetztes Olefin wurde im Hochvak. abgedampft und das verbliebene Öl bei $90^\circ\text{C}/0.001$ Torr zweimal destilliert. Man erhielt 1.42 g (64 %) 226/227 als farbloses Öl.

(Boe 42D) 3.859 mg Subst.; 11.077 mg CO_2 , 3.190 mg H_2O ;
 2.738 mg Subst.; 0.147 ml N_2 bei $25^\circ\text{C}/733$ Torr.
 $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{NO}$ (245.4) Ber. C 78.32 H 9.45 N 5.71
 Gef. C 78.34 H 9.25 N 5.84

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Diastereomeren-Gemisch): δ = 0.9 - 2.1 (m, 6 CH_2), 2.46 und 2.69 (2s, 2 CH_3 der beiden Isomeren), 2.3 - 2.8 (mc, 3a-H), 2.97 und 4.00 (2d, $J_{3,3a}$ = 9.1 bzw. 7.9, 3-H der beiden Isomeren), 4.33 (mc, 9aH), 7.31 und 7.28 (2s, C_6H_5).

Die δ -Werte des Hauptprodukts sind jeweils zuerst genannt; das Isomerenverhältnis 30:70 ergab sich durch Integration der N-CH₃ und der 3-H.

(3RS,3aRS,6Z,9aRS)-2-Methyl-3-phenyl-2,3,3a,4,5,8,9,9a-Octahydro-
cycloocta[d]isoxazol (224) und (3RS,3aSR,6Z,9aRS)-Isomeres 225

270 mg (2.00 mmol) 218 wurden mit 216 mg (2.00 mmol) E,Z-COD in 5 ml CHCl₃ vereinigt und 5 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach destillativer Aufarbeitung (80°C/0.001 Torr) erhielt man 372 mg (76 %) 224/225 als Öl, das nach längerer Zeit zu einem unscharf schmelzenden (55-66°C) Kristallgemisch erstarrte.

(Boe 44D) 3.709 mg Subst.; 10.680 mg CO₂, 2.790 mg H₂O;
3.165 mg Subst.; 0.169 ccm N₂ bei 22°C/729 Torr.

C ₁₆ H ₂₁ NO (243.3)	Ber. C 78.97	H 8.70	N 5.76
	Gef. C 78.58	H 8.42	N 5.93

¹H-NMR(CDCl₃, Diastereomeren-Gemisch, Abb. 47): δ = 0.4 - 2.8 (m, 4 CH₂ und 3a-H), 2.53 und 2.43 (2s, CH₃), 3.57 und 3.09 (2d, J_{3,3a} = 9.1 bzw. 9.0 Hz, 3-H der Isomeren), 3.90 (mc, 9a-H), 5.1 - 5.9 (m, 6,7-H), 7.21 und 7.26 (2s, C₆H₅ der Isomeren). Die δ -Werte des Hauptprodukts sind jeweils zuerst genannt; das Isomerenverhältnis 73:27 ergab sich durch Integration der N-CH₃ und der 3-H.

C,N-Diphenylnitron (219)

(3RS,3aRS,9aSR)-2,3-Diphenyl-perhydro-cycloocta[d]isoxazol 228
und (3RS,3aSR,9aRS)-Isomeres 229

592 mg (3.00 mmol) 219 wurden mit 341 mg (3.10 mmol) E-CON bei

Raumtemp. in 5 ml CH_2Cl_2 vereinigt. Nach 1 d wurde vom Lösungsmittel befreit, wobei 1.03 g farbloses Öl verblieben. Kristallisation aus Ethanol ergab 410 mg (44 %) 228 als farblose Nadeln mit Schmp. 60–64°C; Umlösen aus demselben Solvens: 301 mg (Schmp. 64–65°C).

(Bp 92)	4.093 mg Subst.; 12.347 mg CO_2 , 3.030 mg H_2O ; 5.451 mg Sust.; 0.225 ml N_2 bei 24°C/718 Torr.
$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}$	Ber. C 82.04 H 8.20 N 4.56
(307.4)	Gef. C 82.32 H 8.28 N 4.48

^1H -NMR von 228 (CDCl_3): δ = 0.5 – 2.8 (m, 6 CH_2 und 3a-H), 4.13 (mc, 9a-H), 4.53 (d, J = 8.7, 3-H), 6.6 – 7.5 (m, 2 C_6H_5).

Das Isomere 229 wurde nicht isoliert. Die Gesamtausbeute wurde in einem unabhängigen Versuch durch ^1H -NMR-Standard-Analyse zu 103 % bestimmt (1.00 mmol-Ansatz mit 85.6 mg 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Standard; Integralverhältnis 18.0(Produkt):8.88 (Standard)); das Isomerenverhältnis 50:50 ergab sich durch Integration der 3-H.

^1H -NMR von 229 (aus dem Gemischspektrum): δ = 4.11 (d, J = 7.4, 3-H), 3.94 (m, 9a-H).

(3RS,3aRS,6Z,9aSR)-2,3-Diphenyl-2,3,3a,4,5,8,9,9a-octahydro-cycloocta[d]isoxazol (230)

592 mg (3.00 mmol) 219 wurden mit 325 mg (3.00 mmol) E,Z-COD bei Raumtemp. in 10 ml CH_2Cl_2 umgesetzt. Nach 1 d bei 0°C dampfte man i.Vak. ein und kristallisierte das farblose Öl (806 mg, 88 %) aus Ethanol zu 175 mg (19 %) 230 in farblosen

Nadeln mit Schmp. 129- 130°C.

(LB 6) 4.353 mg Subst.; 13.120 mg CO₂, 2.880 mg H₂O;
 3.955 mg Subst.; 0.195 ml N₂ bei 717 Torr/23°C.
 C₂₁H₂₃NO (305.4) Ber. C 82.58 H 7.59 N 4.59
 Gef. C 82.25 H 7.40 N 5.38

¹H-NMR (CDCl₃, Abb. 48a): δ = 0.8 - 2.3 (m, 4 CH₂), 2.75 (quint., 3a-H), 4.15 (ddd, J = 11.0, 7.6 und 2.6 Hz, 9a-H), 4.57 (d, J_{3,3a} = 9.0 Hz, 3-H), 5.56 (mc, 6,7-H), 6.7 - 7.3 (m, 10 aromat. H).

(3RS,3aRS,6E,9aSR)-2,3-Diphenyl-2,3,3a,4,5,8,9,9a-octahydro-cycloocta[d]isoxazol (231) und (3RS,3aSR,6E,9aRS)-Isomeres 232

394 mg 219 (2.00 mmol) wurden bei -20°C mit 250 mg destilliertem E,E-COD (2.31 mmol) in 6 ml Methylenchlorid umgesetzt und auf Raumtemp. erwärmt. Man arbeitete wie bei 228/229 auf und erhielt 650 mg farblosen Öls, das nach Aufnehmen in Chloroform/Hexan 340 mg (56 %) 231 in Form farbloser Nadeln mit Schmp. 110-115°C ergab, die nach Umlösen aus demselben Gemisch bei 114-116°C schmolzen.

(Boe 35b) 5.596 mg Subst.; 17.008 mg CO₂, 3.790 mg H₂O;
 4.895 mg Subst.; 0.196 ml N₂ bei 27°C/729 Torr.
 C₂₁H₂₃NO (305.4) Ber. C 82.58 H 7.59 N 4.59
 Gef. C 82.94 H 7.58 N 4.37

¹H-NMR von 231 (CDCl₃, Abb. 48b): δ = 0.6 - 2.7 (m, 3a-H und 4 CH₂), 3.96 (dd, J = 9.3 und 6.1 Hz, 9a-H), 4.60 (d, J_{3,3a-H} =

8.0 Hz, 3-H), 5.45 (mc, 6,7-H), 6.7 - 7.4 (m, 2 C₆H₅).

MS (20 eV/70°C): m/e = 305 (M⁺, 66%), 214 (M⁺ - C₆H₅N, 18%), 198 (Nitron + H⁺, 72%), 197 (Nitron⁺, 70%), 182 (198 - O, 70%), 57 (100%).

Die Gesamtausbeute wurde in einem unabhängigen Versuch durch ¹H-NMR-Standard-Analyse mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan zu 103 % bestimmt (11.2 ml 49 mM E,E-COD, 98.6 mg 219 und 88.1 mg Standard; Integralverhältnis 3.90 (Produkt) : 1.98 (Standard)); das Isomerenverhältnis bestimmte man durch Integration der 3-H zu 71:29).

¹H-NMR von 232 (CDCl₃, aus dem Gemisch-Spektrum ermittelt): δ = 3.70 (mc, 9a-H), 4.28 (d, J = 4.3 Hz, 3-H).

C-(4-Nitrobenzoyl)-N-phenylnitron (220)

(3RS,3aRS,9aRS)-3-(4-Nitrobenzoyl)-perhydro-2-phenyl-cycloocta-
[d]isoxazol (235) und (3RS,3aSR,9aSR)-Isomeres 236

542 mg 220 (2.01 mmol) wurden mit 5.00 ml (4.23 g) Z-CON 3 d auf 50°C erwärmt und anschließend im Ölpumpenvak. von unumgesetztem Olefin befreit. Aus Chloroform/Hexan kristallisierten 370 mg 235 in blaßgelben Nadeln (48 %) mit Schmp. 182-186°C, die nach Umlösen bei 189-190°C schmolzen.

(Boe 74/31D) 3.605 mg Subst.; 9.156 mg CO₂; 2.070 mg H₂O;
 3.469 mg Subst.; 0.225 ml N₂ bei 23°C/724 Torr.

C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄ (380.4)	Ber.	C	69.45	H	6.36	N	7.36
	Gef.	C	69.31	H	6.43	N	7.13

$^1\text{H-NMR}$ von 235 (CDCl_3): $\delta = 0.9 - 2.4$ (m, 6 CH_2), 2.80 (mc, 3a-H), 4.20 (mc, 9a-H), 5.12 (d, $J = 7.9$ Hz, 3-H), 6.8 - 7.5 (m, C_6H_5), 8.25 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$).

$^1\text{H-NMR}$ von 236 (CDCl_3 , aus dem Gemisch-Spektrum ermittelt): $\delta = 4.13$ (d, $J = 8.3$ Hz, 3-H), 4.50 (mc, 9a-H).

Die Gesamtausbeute nach 7 d bei Raumtemp. wurde in einem unabhängigen Versuch durch $^1\text{H-NMR}$ -Standard-Analyse zu 58 % bestimmt (110 mg Z-CON, 108 mg 220 (0.400 mmol), 136 mg Standard; Integralverhältnis 3.7 (Produkt) : 13 (Standard)); für das Isomerenverhältnis fand man durch Integration der 3-H 54:46.

(3RS,3aRS,9aSR)-3-(4-Nitrobenzoyl)-perhydro-2-phenyl-cycloocta-[d]isoxazol (233) und (3RS,3aSR,9aRS)-Isomeres 234

542 mg (2.01 mmol) 220 vereinigte man bei 0°C in 10 ml CH_2Cl_2 mit 220 mg (2.00 mmol) E-CON und ließ über Nacht bei Raumtemp. reagieren. Das nach Abdampfen des Lösungsmittels verbliebene orange Öl nahm man in Essigester auf und erhielt nach 12 d bei -27°C 170 mg orangegelber Kristalle (17 %) mit Schmp. $141-143^\circ\text{C}$, die nach erneutem Umkristallisieren 98 mg 234 mit Schmp. $152-153^\circ\text{C}$ ergaben.

(BP 152) 3.925 mg Subst.; 10.017 mg CO_2 , 2.240 mg H_2O ;
 3.857 mg Subst.; 0.251 ml N_2 bei $25^\circ\text{C}/725$ Torr.
 $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (380.4) Ber. C 69.45 H 6.36 N 7.36
 Gef. C 69.65 H 6.39 N 7.11

$^1\text{H-NMR}$ von 233 (CDCl_3): $\delta = 1.1 - 2.5$ (m, 6 CH_2), 2.83 (mc, 3a-H), 4.22 (mc, 9a-H), 4.93 (d, $J = 8.8$ Hz, 3-H), 6.7 - 7.3

(m, C₆H₅), 8.15 (mc, C₆H₄).

IR (KBr): 1700 st (C=O), 1599 st und 1492 st (aromat. Ringschwingung), 1528 sst ($\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$), 1347 cm⁻¹ sst ($\nu_{\text{sy}} \text{NO}_2$).

¹H-NMR von 234 (CDCl₃, aus dem Gemisch-Spektrum bestimmt): δ = 3.95 (mc, 9a-H), 4.36 (d, J = 6.6 Hz, 3-H).

Die Gesamtausbeute wurde in einem unabhängigen Versuch durch ¹H-NMR-Standard-Analyse zu 104 % bestimmt (220 mg E-CON, 540 mg 220 und 89.3 mg Standard; Integralverhältnis 12.8(Produkt) : 3.29(Standard)); Das Isomerenverhältnis wurde durch Integration der 3-H im Rohgemisch zu 24:76 bestimmt.

3,4-Dihydroisochinolin-N-oxid (221)

(8a α , 14a β , 14b α)-5,8a,9,10,11,12,13,14,14a,14b-Decahydro-6H-cycloocta[4,5]isoxazolo[3,2-a]isochinolin (242) und
(8a α , 14a β , 14b β -Isomer 243

294 mg (2.00 mmol) 221 wurden bei Raumtemp. mit 220 mg (2.00 mmol) E-CON in 5 ml Ether umgesetzt und nach 3 d vom Lösungsmittel befreit (farbloses Harz). Destillation bei 90°C (Bad)/0.001 Torr ergab 432 g (84 %) 242/243 als viskoses Öl.

(Boe 51D) 3.683 mg Subst.; 10.652 mg CO₂, 2.880 mg H₂O;
 3.890 mg Subst.; 0.202 ml N₂ bei 24°C/725 Torr.

C ₁₇ H ₂₃ NO (257.4)	Ber.	C	79.33	H	9.01	N	5.44
	Gef.	C	78.93	H	8.75	N	5.69

¹H-NMR (CDCl₃, Diastereomeren-Gemisch 242/243): δ = 0.5 - 3.6 (m, 8 CH₂ und 14a-H), 4.08 (d, J = 7.1 Hz, 14b-H von 242), 3.8 - 4.5 (mc, 8a-H), 4.60 (d, J = 9.5 Hz, 14b-H von 243), 6.8 -

7.3 (m, C₆H₄).

Die Gesamtausbeute wurde in einem unabhängigen Versuch durch ¹H-NMR-Standard-Analyse zu 96 % bestimmt (110 mg E-CON, 147 mg 221 und 90.1 mg Standard; Integralverhältnis 18.3(Produkt) : 10.3 (Standard)); das Isomerenverhältnis 51:49 wurde durch Integration der 14b-H bestimmt.

(8aα,14aα,14bβ)-5,8a,9,10,11,12,13,14,14a,14b-Decahydro-6H-cycloocta[4,5]isoxazolo[3,2-a]isochinolin (237) 294 mg

(2.00 mmol) 221 wurden mit 2.00 ml (1.69 g) Z-CON in 2 ml CH₂Cl₂ 30 d bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach der üblichen Aufarbeitung destillierte man das ölige Rohprodukt zweimal bei 90°C/0.001 Torr und erhielt 387 mg 237 (75 %) als farbloses viskoses Öl, das nach einigen Tagen zu Kristallen mit Schmp. 55-57°C erstarrte.

(Boe 52D) 4.695 mg Subst.; 13.565 mg CO₂, 3.770 mg H₂O;
4.835 mg Subst.; 0.240 ml N₂ bei 23°C/729 Torr.
C₁₇H₂₃NO (257.4) Ber. C 79.33 H 9.01 N 5.44
Gef. C 78.85 H 8.99 N 5.49

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.8 - 3.4 (m, 8 CH₂ und 14a-H), 4.94 (d, J = 8.4 Hz, 14b-H), 4.36 (mc, 8a-H), 7.13 (mc, 4 arom. H).

(8aα,11Z,14aβ,14bα)-5,8a,9,10,13,14,14a,14b-Octahydro-6H-cycloocta 4,5 isoxazolo 3,2-a isochinolin (244) und (8aα,11Z,14aβ,14bβ)-Isomer 245

294 mg (2.00 mmol) 221 setzte man analog 242/243 mit 216 mg (2.00 mmol) E,Z-COD um und arbeitete wie gewöhnlich auf. 430 mg

(86 %) 244/245 wurden nach Destillation bei 90°C/0.001 Torr als Öl isoliert.

(Boe 53D) 4.300 mg Subst.; 12.565 mg CO₂, 3.120 mg H₂O;
3.501 mg Subst.; 0.175 ml N₂ bei 23°C/729 Torr.
C₁₇H₂₁NO (255.4) Ber. C 79.96 H 8.29 N 5.49
Gef. C 79.75 H 8.12 N 5.53

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.6 - 3.4 (m, 6 CH₂ und 14b-H), 4.07 (mc, 8a-H), 4.10 (d, J = 7.1 Hz, 14b-H von 245), 4.62 (d, J = 9.9 Hz, 14b-H von 244), 5.3 - 5.9 (m, 11,12-H), 6.8 - 7.3 (m, C₆H₄); das Isomerenverhältnis ließ sich wegen der breiten Multipletts nicht bestimmen.

10.5. Isochinolin-N-phenylimid und -N-oxid

1-[(1RS,2RS)-2-Anilino-cyclooctyl]-isochinolin (252)

1.00 g (3.03 mmol) 248 ¹³ wurden in 10 ml CHCl₃ aufgenommen und mit 3.0 ml Eisessig versetzt. Nach 1 d bei Raumtemp. schüttelte man mit 2x5 ml 2 N Na₂CO₃ und 5 ml H₂O aus, trocknete über Na₂SO₄ und erhielt nach Eindampfen eine blaßbraune halbkristalline Masse, die aus CHCl₃/Hexan (1:1) kristallisierte. Man erhielt 835 mg (84 %) 252 in blaßbraunen Nadeln mit Schmp. 135-138°C, die nach Umkristallisation bei 139-140°C schmolzen.

(Boe 33) 3.264 mg Subst.; 10.002 mg CO₂, 2.340 mg H₂O;
3.107 mg Subst.; 0.235 ml N₂ bei 23°C/722 Torr.
C₂₃H₂₆N₂ (330.5) Ber. C 83.59 H 7.93 N 8.48
Gef. C 83.63 H 8.02 N 8.29

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Abb. 49): $\delta = 1.3 - 2.2$ (m, 6 CH_2), 3.28 (s breit, NH), 3.81 (mc, 1'-H), 4.58 (mc, 2'-H), 6.2 - 7.8 (m, 9 arom. H), 7.33 (d, $J = 5.6$ Hz, 4-H), 8.37 (d, $J = 5.6$ Hz, 3-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.7, 25.8, 26.7, 28.0, 29.1$ und 31.1 (6 t, 6 CH_2), 46.9 (d, sehr breit, C-1'), 56.7 (d, C-2'), 113.7 (d, o-C der C_6H_5), 116.7, 118.9, 124.3, 126.8, 127.7 (5d, 5 arom. CH), 128.8 (d, m-C der C_6H_5), 129.4 (d, arom. CH), 136.5 (s, quart. Isochinolin-C), 141.9 (d, C-3), 147.5 (s, quart. Anilin-C), 165.0 (s, C-1).

MS (70 eV/120°C): Tab. 11, S. 126; Hochauflösung $m/e = 156$ bei 249: siehe Lit. 13.

MS von 250 (70 eV/50°C): Tab. 11, S. 126;

Hochauflösungen:	$m/e = 220$	Ber.	Gef.
	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$	220.10005	220.1004
	$m/e = 156$	Ber.	Gef.
	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	156.06874	156.0691

MS von 249 (70 eV/80°C): Tab. 11, S. 126;

Hochauflösung von	$m/e = 220$	Ber.	Gef.
	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_3$	220.08747	220.0854

(8a α ,14a β ,14b α)-8,8a,9,10,13,14,14a,14b-Octahydro-6H-cyclo-octa[4,5]isoxazolo[3,2-a]isochinolin (268) und
(8a α ,14a β ,14b β)- Isomer 269

435 mg (3.00 mmol) 267⁹⁴ wurden mit 330 mg E-CON (3.00 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 vereinigt und 5 d bei Raumtemp. aufbewahrt.

644 mg (84 %) 268/269 wurden durch Destillation bei 130°C/0.001 Torr als blaßgelbes Öl isoliert.

(Boe 23) 4.444 mg Subst.; 12.964 mg CO₂, 3.260 mg H₂O;
 4.994 mg Subst.; 0.251 ml N₂ bei 23°C/719 Torr.
 C₁₇H₂₁NO (255.4) Ber. C 79.96 H 8.29 N 5.49
 Gef. C 79.61 H 8.21 N 5.48

¹H-NMR (CDCl₃, Diastereomeren-Gemisch 268/269): δ = 0.9 - 2.9 (m, 6 CH₂ und 14a-H), 3.85 (d, J = 9.9 Hz, 14b-H von 269), 3.99 (mc, 8a-H beider Isomeren), 4.65 (d, J = 9.1 Hz, 14b-H von 268), 5.38 (d, J = 7.6 Hz, 5-H von 269), 5.43 (d, J = 7.5 Hz, 5-H von 268), 6.36 (verbr. d, J = 7.5 Hz, 6-H), 6.8 - 7.4 (m, 4 aromat. H).

¹³C-NMR (CDCl₃, Abb. 50, das Hauptprodukt ist zuerst genannt): δ = 22.8, 24.9, 26.8, 30.5 und 35.2 (5t, 6 CH₂ von 269 und eines von 268), 23.6, 24.6, 27.3, 31.1 und 32.9 (5t, 5 CH₂ von 268), 51.3 und 52.3 (2s, C-14a), 69.6 und 64.9 (2d, C-8a), 83.7 und 87.1 (2d, C-14b), 103.0 und 105.7 (2d, C-5), 124-132 (m, aromat. C), 140.4 und 138.5 (d, C-6); das Isomerenverhältnis wurde durch Vergleich der Integrale entsprechender C zu 32:68 bestimmt.

MS (70 eV/90°C): m/e = 255 (M⁺, 14%), 146 (31%), 145 (Isochinolin-N-oxid⁺, 88%), 129 (Isochinolin⁺, 100%).

(8a α ,11Z,14a β ,14b α)-8,8a,9,10,11,12,13,14,14a,14b-Decahydro-6H-cyclooct[4,5]isoxazolo[3,2-a]isochinolin (270) und (8a α ,11Z,14a β ,14b β)-Isomer 271

290 mg 267 (2.00 mmol) wurden mit 216 mg E,Z-COD (2.00 mmol) wie oben umgesetzt. Da die Destillation mit Zersetzung verbunden war, wurde das ölige Reaktionsgemisch im Hochvak. bei 50°C getrocknet (460 mg, 91 %), wonach es korrekte Analysenwerte zeigte. Das Isomerenverhältnis 20:80 wurde durch Integration der 14b-H bestimmt. Nach einigen Tagen kristallisierten 345 mg von 271 in farblosen Nadeln mit Schmp. 89°C.

(LB 2) 4.020 mg Subst.; 11.869 mg CO₂, 2.680 mg H₂O;
 3.664 mg Subst.; 0.180 ml N₂ bei 24°C/722 Torr.
C₁₇H₁₉NO (253.3) Ber. C 80.57 H 7.56 N 5.53
 Gef. C 80.57 H 7.46 N 5.36

¹H-NMR von 271 (CDCl₃, Abb. 51): δ = 1.1 - 2.8 (m, 4 CH₂ und 14a-H), 3.90 (d, J = 8.8 Hz, 14b-H), 4.06 (mc, 8a-H), 5.35 (d, J = 8.0 Hz, 5-H), 5.55 (mc, 11,12-H), 6.29 (d, J = 8.0 Hz, 6-H), 6.9 - 7.2 (m, C₆H₄).

¹H-NMR von 270 (CDCl₃, aus dem Gemisch-Spektrum ermittelt): δ = 3.80 (mc, 8a-H), 4.60 (d, J = 8.8 Hz, 14b-H), 5.38 (d, J = 8.0 Hz, 5-H), 6.29 (d, J = 8.0 Hz, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, Diastereomeren-Gemisch 271/270, das Hauptprodukt ist zuerst genannt): δ = 22.3, 25.1, 27.0 und 32.2 (4t, 4 CH₂ von 271), 22.9, 24.3, 27.4 und 30.2 (4t, 4 CH₂ von 270), 51.8 (d, C-14a beider Isomere), 68.5 und 64.3 (2d, C-8a), 83.8

und 87.2 (2d, C-14b), 103.1 und 105.5 (2d, C-5), 124-131 (m, aromat. C und C-11,12), 140.2 und 138.5 (2d, C-6).

MS (70 eV/70°C): m/e = 252 (M^+ , 29%), 145 (Isochinolin-N-oxid⁺, 100%), 129 (Isochinolin⁺, 129%).

(2 α ,5 α ,5 β ,11 α)-Acetoxy-2,3,4,5,5a,6,7,10,11,11a-decahydro-2,5[1',2']-benzenocycloocta[f]-1,4-oxazepin (274)

1.01 g (3.99 mmol) 270/271 wurden in 5 ml CHCl_3 und 3 ml Eisessig 24 h bei Raumtemp. aufbewahrt. Die Lösung wurde 3mal mit 10 ml 2 N Na_2CO_3 gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man 874 mg blaß-braunes Öl, das aus CH_2Cl_2 /Hexan kristallisierte: 478 mg (38 %), Schmp. 192 - 195°C. Umkristallisation aus demselben Lösungsmittel ergab 354 mg 274 mit Schmp. 195-196°C.

(Boe 36a)	4.038 mg Subst.;	10.752 mg CO_2 ,	2.650 mg H_2O ;
$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_3$	4.482 mg Subst.;	0.176 ml N_2 bei 24°C/732 Torr.	
(313.4)	Ber. C 72.82	H 7.40	N 4.47
	Gef. C 72.67	H 7.34	N 4.35

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Abb. 52): δ = 0.9 - 2.3 (m, 4 CH_2 und 5a-H), 3.52 (mc, 11a-H), 3.75 (verbr. s, NH), 4.51 (d, J = 2.1 Hz, 2-H), 5.15 (verbr. s, 5-H), 5.50 (d, J = 2.1 Hz, 3-H), 5.4 - 5.7 (mc, 8,9-H), 6.9 - 7.5 (m, 4 aromat. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 21.2 (q, CH_3), 21.7, 24.0, 33.3, 34.9 (4t, C-6,7,10,11), 49.6 (d, C-5a), 52.8 (d, C-5), 69.6 (d, C-11a), 76.6 (d, C-2), 83.1 (d, C-3), 126.2, 127.2, 128.1 und 129.5 (4d, aromat. CH), 129.7 und 130.7 (2d, C-8,9), 133.9 und 138.8

(2s, 2 quart. aromat. C), 169.0 (s, C=O).

IR (KBr): 3400 sst (breit, NH), 1650 st(C=O), 1605 (aromat. Gerüstschw.), 761 m, 733 cm^{-1} st (aromat. Wagging).

MS (70eV/120-130°C): m/e = 313 (M^+ , 53%), 270 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$, 276, 12%), 254 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}_2$, 277, 33%), 226 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2$, 14%), 208 (280, 11%), 157 (278, 13%), 146 (Hydroxyisochinolin-Radikalkation, 44%), 131 (Dihydroisochinolin $^+$, 56%), 129 (Isochinolin $^+$, 25%), 118 ($\text{C}_9\text{H}_{10}^+$, 279, 100%).

10.6. Diphenylnitrilimin

(3aRS,9aRS)-1,3-Diphenyl-3a,4,5,6,7,8,9,9a-octahydro-1H-cycloocta[d]pyrazol (283)

Der Lösung von 446 mg (4.05 mmol) E-COM und 923 mg (4.00 mmol) Benzphenylhydrazidchlorid in 25 ml Benzol wurden 409 mg (4.09 mmol) Triethylamin in 25 ml Benzol unter Rühren zuge-
tropft. Nach 1 d bei Raumtemp. wurde vom Triethylammoniumchlorid abfiltriert und i. Vak. eingedampft. Man erhielt 1.16 g (95 %) blaßgelbe Kristalle, die nach Umkristallisation aus Ethanol bei 147 - 148°C schmolzen.

(MM4a) 3.817 mg Subst.; 11.514 mg CO_2 , 2.700 mg H_2O ;
3.440 mg Subst.; 0.284 ml N_2 bei 24°C/721 Torr.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_2$	Ber.	C	82.85	H	7.95	N	9.20
	Gef.	C	82.32	H	7.92	N	9.00

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 1.0 - 2.9 (m, 6 CH_2), 3.60 (mc, 3a-H), 4.08 (mc, 9a-H), 6.7 - 8.0 (m, 2 C_6H_5).

MS(70eV/90°C): m/e = 304 (M^+ , 63%), 233 ($C_{16}H_{13}N_2^+$, 285, 100%), 130 ($C_9H_8N^+$, 26%).

(3aRS,6Z,9aRS)-1,3-Diphenyl-3a,4,5,8,9,9a-hexahydro-1H-
cycloocta[d]pyrazol (284)

503 mg (4.65 mmol) E,Z-COD wurden mit 1.06 g (4.60 mmol) Benz-
phenylhydrazidchlorid und 476 mg Triethylamin (4.70 mmol) wie
bei 283 umgesetzt. Man erhielt 1.34 g (96 %) gelbes 284, das,
aus Ethanol umkristallisiert, bei 148-149°C schmolz.

(MM 9)	3.285 mg Subst.;	9.994 mg CO ₂ ;	2.120 mg H ₂ O;
C ₂₁ H ₂₂ N ₂	2.615 mg Subst.;	0.225 ml N ₂ bei 24°C/724 Torr.	
(302.4)	Ber. C 83.40	H 7.33	N 9.26
	Gef. C 83.03	H 7.22	N 9.42

¹H-NMR(CDCl₃, Abb. 53): δ = 1.1 - 2.8 (m, 4 CH₂), 3.75 und 4.13
(mc, 3a,9a-H), 5.73 (mc, 6,7-H), 6.7 - 7.7 (m, 2 C₆H₅).

MS(70eV/90°C): m/e = 302 (M^+ , 100%), 274 ($M^+ - N_2$, 41%), 273
(274- H, 39%), 247 (35%), 233 ($C_{16}H_{13}N_2^+$, 42%), 130 ($C_9H_8N^+$,
24%).

10.7. Azomethin-ylide und 1,3-Diphenyl-2-aza-allylanion

(1RS,3SR,3aRS,9aSR)-1,3-Diphenyl-perhydro-cycloocta[c]-
pyrrol (292)

582 mg (2.98 mmol) N-Benzylidenbenzylamin wurden in 5 ml abs.
THF bei -40°C vorgelegt und mit 6 ml 0.5 N LDA-Lösung (3.00
mmol) in THF versetzt (tiefviolette Färbung). Zu dieser Lösung
gab man 330 mg E-CON (2.99 mmol) und bewahrte 5 d bei Raumtemp.
auf. Zur Aufarbeitung goß man die immer noch blaue Lösung auf

50 ml Wasser und extrahierte 3mal mit 15 ml CH_2Cl_2 . Nach Waschen der org. Phase und Trocknen über Na_2SO_4 dampfte man das Lösungsmittel i. Vak. ab, wobei 870 mg eines farblosen Öls resultierten. Aus Pentan kristallisierten 530 mg (58 %) farblo-
ses 292 mit Schmp. 110-114°C, das nach Umlösen aus Hexan bei 112-114°C schmolz.

(Boe 13) 3.690 mg Subst.; 11.680 mg CO_2 ; 2.920 mg H_2O ;
 $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{N}$ 5.962 mg Subst.; 0.240 ml N_2 bei 25°C/730 Torr.
(305.4) Ber. C 86.50 H 8.91 N 4.59
 Gef. C 86.38 H 8.85 N 4.43

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{Abb. 54}): \delta = 0.7 - 2.7$ (m, 6 CH_2 und 3a,9a-H),
3.64 (d, $J = 8.4$ Hz) und 4.46 (d, $J = 8.6$ Hz) für 1- und 3-H,
7.1 - 7.7 (m, 2 C_6H_5).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta = 23.3, 24.7, 26.9, 27.0, 31.8, 32.1$ (6t, 6
 CH_2), 45.6 und 52.6 (2d, C-3a,9a), 65.0 und 70.2 (2d, C-1,3),
126.4-128.1 (m, 10 aromat. C), 142.5 und 143.8 (2s, quart.
aromat. CH).

MS (70eV/100°C): m/e = 305 (M^+ , 25%), 195 ($\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{14}$, 100%).

IR (KBr): 3308 m (NH), 1602 schw, 1493 m (aromat. Gerüstschw.),
755 m und 703 cm^{-1} , st (aromat. Wagging).

N-Methylenmethyamin-N-methyld (293)

(3aRS,9aRS)-N-Methyl-perhydro-cycloocta[c] pyrrol (295)

Zur Lösung von 440 mg E-CON (4.00 mmol) und 380 mg (3.40 mmol)
Trimethylamin-N-oxid-hydrochlorid in 15 ml abs. THF tropfte man
bei -50°C 36 ml 0.36 M LDA (13 mmol) in THF. Nach 30 min

erwärmte man auf Raumtemp. und bewahrte 15 h auf. Man gab 200 mg Ammoniumchlorid zu, filtrierte, dampfte das THF i. Vak. ab und destillierte bei 50°C/0.2 Torr: 150 mg (26 %) 295 als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.0 - 2.9$ (m, 8 CH_2 und 3a,9a-H), 2.29 (s, NCH_3).

150 mg 295 (0.90 mmol) wurden mit 229 mg (1.00 mmol) Pikrinsäure in 5 ml Ethanol kurz zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten 246 mg des Pikrates mit Schmp. 197°C, der sich bei Umkristallisation aus Ethanol nicht änderte.

(P 8a)	4.145 mg Subst.;	7.875 mg CO_2 ;	2.320 mg H_2O ;
$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_7$	2.539 mg Subst.;	0.335 ml N_2 bei 25°C/717 Torr.	
(396.4)	Ber. C 51.51	H 6.10	N 14.14
	Gef. C 51.74	H 6.25	N 14.28

(3aRS,6Z,9aRS)-N-Methyl-1,3,3a,4,5,8,9,9a-octahydro-cyclo-octa[c]pyrrol (296)

4.00 mmol E,Z-COD wurden wie bei 295 mit 380 mg (3.40 mmol) Trimethylamin-N-oxid-hydrochlorid umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhielt 410 mg (73 %) 296 als farblose Flüssigkeit.

(P 8b)	3.290 mg Subst.;	9.548 mg CO_2 ;	3.450 mg H_2O ;
$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}$	2.083 mg Subst.;	0.162 ml N_2 bei 26°C/733 Torr.	
(165.3)	Ber. C 79.94	H 11.59	N 8.47
	Gef. C 79.20	H 11.73	N 8.56

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 0.9 - 2.8$ (m, 6 CH_2 und 3a,9a-H), 2.26 (s, NCH_3), 5.56 (mc, 5,6-H).

^{13}C -NMR(CDCl_3 , Abb. 55): δ = 25.2 (t, C-4,9), 32.9 (t, C-5,8), 42.3 (q, N- CH_3), 43.4 (d, C-3a,9a), 64.6 (t, C-1,3), 130.0 (d, C-6,7).

MS(70eV/30°C): m/e = 165 (M^+ , 76%), 164 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 48%), 122 ($\text{C}_9\text{H}_{14}^+$, 298, 10%), 108 ($\text{C}_8\text{H}_{12}^+$, 24%), 57 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{N}^+$, 297, 100%).

(S)-N-Methylen-(1-hydroxy-2-propylamin)-N-methylid (59)

(3aR,9aR)-[(α S)-8-Hydroxyprop-2-yl]-perhydro-cycloocta[c]pyrrol
(301) und (3aS,9aS)-Isomer 302

441 mg (4.00 mmol) E-CON wurden wie bei 295 mit 476 mg (3.99 mmol) 300 (S. 265) umgesetzt, wobei 10.6 Äquiv. LDA verwendet wurden. Zur Aufarbeitung goß man auf 50 ml Wasser und extrahierte mit 3mal 15 ml CH_2Cl_2 . Nach Trocknen über Na_2SO_4 dampfte man das Lösungsmittel ab und destillierte bei 80-90°C (Bad)/ 10^{-3} Torr. Man erhielt 140 mg (17 %) 301/302 als farblo-
ses Öl.

(B11/58)	3.512 mg Subst.; 9.470 mg CO_2 , 3.850 mg H_2O ;
$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}$	2.850 mg Subst.; 0.175 ml N_2 bei 26°C/724 Torr.
(211.3)	Ber. C 73.88 H 11.92 N 6.63
	Gef. C 73.59 H 12.27 N 6.68

^1H -NMR(CDCl_3): δ = 1.01 und 1.04 (2d, CH_3 beider Isomerer), 0.7 - 3.0 (9 CH_2 und 3a,9a-H), 3.2 - 3.6 (mc, 1'- H_A und 1'- H_B beider Isomerer, AB-Teil des ABX-Systems).

(3aR,6Z,9aR)-[(α S)-8-Hydroxyprop-2-yl]-1,3,3a,4,5,8,9,9a-octa-
hydro-cycloocta[c]pyrrol (303) und (3aS,6Z,9aS)-Isomer 304

4.32 mg (4.00 mmol) E,Z-COD wurden mit 950 mg 300 (7.97 mmol)

in 10 ml THF vorgelegt und bei -50°C mit 58 ml 0.55 M LDA (31.9 mmol) in THF tropfenweise versetzt. Aufarbeitung wie bei 301/302 ergab 200 mg (24 %) 303/304 als farbloses Öl, aus dem 40 mg eines Isomeren mit Schmp. $104\text{--}105^{\circ}\text{C}$ kristallisierten.

(P11b)	3.878 mg Subst.; 10.645 mg CO_2 , 3.850 mg H_2O ;
$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}$	3.580 mg Subst.; 0.220 ml N_2 bei $26^{\circ}\text{C}/729$ Torr.
(209.3)	Ber. C 74.59 H 11.08 N 6.69
	Gef. C 74.91 H 11.11 N 6.73

^1H -NMR von 303 (CDCl_3 , Abb. 56): $\delta = 1.00$ (d, $J = 6.6$ Hz, CH_3), 3.51 und 3.26 (AB-Teil des ABX-Spektrums, $J_{\text{AB}} = 10.4$ Hz, $\beta\text{-H}_2$), 5.4 - 5.8 (mc, 5,6-H).

^1H -NMR von 304 (CDCl_3 , aus dem Gemisch-Spektrum ermittelt): $\delta = 0.98$ (d, $J = 6.6$ Hz, CH_3); andere Signale nicht unterscheidbar.

MS($70\text{eV}/40^{\circ}\text{C}$): $m/e = 209$ (M^+ , 1%), 179 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{O}$, 14%), 178 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{O}$, 100%).

11. Darstellung chiraler 1,3-Dipole

(R)-2-Azidopropionsäuremethylester (57)

Lit. 107; $[\alpha]_{578} = -18.6$ (Lit. -18.4).

(S)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-nitriloxid (58)

(S)-2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-carbaldoxim

(syn/anti-Isomere 307)

8.5 ml einer 66-proz. benzolischen Lösung von 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-carbaldehyd 306¹⁰⁸ (4.6 g, 35 mmol) wurde bei Raumtemp. in eine Suspension von 2.5 g Hydroxylaminhydrochlorid (35 mmol) und 2.7 g (50 mmol) Natriummethanolat in 50 ml Metha-

nol eingerührt. Nach Neutralisation mit Ammoniumchlorid wurde filtriert und eingedampft. Den Rückstand nahm man in 50 ml Ether auf, filtrierte Unlösliches ab und destillierte nach Abdampfen des Ethers bei 72°C/0.6 Torr. Man erhielt 3.3 g (64 %) 307 als Öl, das in der Kälte kristallisierte.

(K6)	6.160 mg Subst.; 11.333 mg CO ₂ , 4.240 mg H ₂ O;
C ₆ H ₁₁ NO ₃	3.542 mg Subst.; 0.314 ml N ₂ bei 714 Torr/25°C.
(145.2)	Ber. C 49.64 H 7.64 N 9.65
	Gef. C 50.21 H 7.70 N 9.54

¹H-NMR(CDCl₃, Abb. 57, die Zuordnung erfolgte unter der Annahme, daß das anti-Isomere Hauptprodukt ist): δ = 1.42 und 1.49 (2s, 2 CH₃), 3.6 - 5.3 (ABX von syn- und anti-Isomeren), 6.95 (d, J = 4.2 Hz, 1'-H syn), 7.40 (d, J = 6.4, 1'-H anti), 8.6 (breit, OH).

IR(Film): 3380 st (OH), 1647 cm⁻¹ schw (C=N).

2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-carbhydroxamsäurechlorid (205)

Durch die Lösung von 1.75 g (12.1 mmol) 307 in 50 ml CH₂Cl₂, in der 1.5 g wasserfreies Natriumacetat suspendiert war, wurde bei -10°C 30 min Chlor im langsamen Strom geleitet. Nach Filtration wurde i.Vak. eingedampft und im Hochvak. bei 90°C/10⁻³ Torr aus dem Kugelrohr destilliert. Man erhielt 1.11 g (6.18 mmol, 51 %) 205 als farblose Kuben mit Schmp. 94 - 96°C.

(K7/Boe 47a)	3.002 mg Subst.; 4.390 mg CO ₂ , 1.500 mg H ₂ O;
C ₆ H ₁₀ NO ₃ Cl	3.030 mg Subst.; 0.220 ml N ₂ bei 25°C/722 Torr.

(179.5) Ber. C 40.07 H 5.61 N 7.79

Gef. C 39.91 H 5.59 N 7.90

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{Abb. 58}): \delta = 1.41 \text{ und } 1.52 (2s, 2 \text{ CH}_3), 4.15 (d, J = 6.1 \text{ Hz, 5-H}), 4.81 (t, J = 6.1 \text{ Hz, 4-H}), 8.1 (s, \text{OH}).$

(S)-N-Methylen-(1-hydroxy-2-propylamin)-N-methylid (59)

(S)-2-(N,N-Dimethylamino)-propan-1-ol-N-oxid (300)

Zu einer Lösung von 14.1 g (137 mmol) (S)-N,N-Dimethylalanol ¹¹¹ in 140 ml CHCl_3 tropfte man bei 0°C in 30 min 23.6 g (137 mmol) m-Chlorperbenzoesäure in 50 ml CHCl_3 . Nach 2 h rührte man 3mal mit 10 g K_2CO_3 und filtrierte ab; Abdampfen des Lösungsmittels im Hochvak. ergab 16.2 g (99 %) 300 als farbloses viskoses Öl.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta = 1.26 (d, J = 6.2 \text{ Hz, 3-CH}_3), 3.18 \text{ und } 3.26 (2s, \text{N-CH}_3), 3.3 - 4.0 (mc, \text{ABC-Spektrum der 1-H}_2 \text{ und 2-H}).$

Vereinigen von 480 mg 300 (4.03 mmol) mit 1.15 g (5.02 mmol) Pikrinsäure in 5 ml Ethanol ergab nach Umkristallisation aus Ethanol 290 mg (21 %) des Pikrates das ab 162°C sublimierte.

(P2') 4.850 mg Subst.; 6.735 mg CO_2 , 2.000 mg H_2O ;

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_9$ 2.737 mg Subst.; 0.404 ml N_2 bei $24^\circ\text{C}/720 \text{ Torr}$.

(348.3) Ber. C 37.93 H 4.63 N 16.09

Gef. C 37.90 H 4.61 N 16.07

$\text{MS}(70\text{eV}/130^\circ\text{C}): m/e = 229 (\text{Pikrinsäure}^+, 22.4), 101 (\text{300}^+ - \text{H}_2\text{O}, 100\%), 100 (\text{308}, 84\%), 86 (\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}^+, 88\%), 72 (\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}^+, \text{309}, 61\%), 71 (\text{C}_4\text{H}_9\text{N}^+, 75\%), 58 (\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+, 38\%), 56 (\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+, 88\%).$

Drehwert (N-Oxid in Ethanol): $[\alpha]_{546} = -2.70^\circ$

12. Kinetische Messungen

12.1 Zur Methodik und Auswertung

Alle Messungen wurden durch UV- bzw. IR-spektroskopische Bestimmung der Dipol- bzw. Dien-Konzentration vorgenommen. Die zeitliche Abnahme der Extinktion des Dipols/Diens wurde registriert und über das Lambert-Beer'sche Gesetz zur Auswertung mit den kinetischen Gleichungen (S. 150) herangezogen. Die UV-Messungen wurden am Spektrophotometer Leitz PMQ II bzw. Perkin-Elmer Lambda 3 vorgenommen. Meßwellenlängen, molare Extinktionskoeffizienten und Solventien sind in Tab. 24 verzeichnet. Die Thermostatisierung der Proben erfolgte mit $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ Genauigkeit entweder im Küvettenraum des Spektrometers oder (bei Langzeitmessungen) in einem thermostatisierten Gefäß, aus dem zur Messung Proben entnommen wurden. Bei schnellen Reaktionen wurde die Abnahme der Extinktion automatisch mit einem Schreiber mit zeitlich konstantem Papiervorschub registriert.

Die kinetischen Messungen der Additionen der Azide und des Diazoessigsäure-methylesters wurden am Perkin-Elmer-Gitter-Gerät, Modell 125, vorgenommen, wobei die infrarote Azid-Streckschwingungsbande bzw. die $\text{C}=\text{N}=\text{N}$ -Schwingung des Diazoalkans der Konzentrations-Bestimmung diene. Bei der Ermittlung der Extinktion ($\log I^0/I$) diene die Tangente an die Basischenkel der Absorptionsbande als Grundlage für die I^0 -Bestimmung, die Spitze der Bande für diejenige von I (Abb. 64) ⁹⁸. Mit 10 bekannten 1,3-Dipol-Konzentrationen erhielt man jeweils lineare Eichfunktionen bei Auftragung der Extinktion gegen die Konzentration. Die Messungen erfolgten in 0.20 mm Fixküvetten

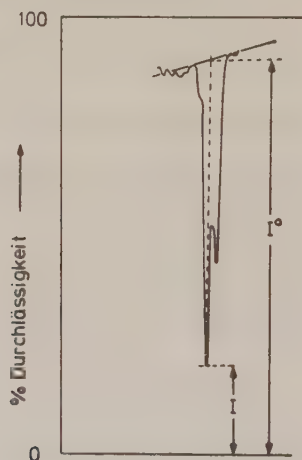
Tab.24. Lösungsmittel, Wellenlängen und Extinktionskoeffizienten bei den UV-kinetischen Messungen

Dien/1,3-Dipol	Solvens	Wellenlänge	ϵ (Dien/Dipol)
3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin	Dioxan	546 nm	468
1,2,4,5-Tetrazin-3,5-dicarbon- säure-dimethylester	Dioxan	518 nm	552
Tetraphenylcyclopentadienon	CH ₂ Cl ₂	510 nm	683
Tetrachlor-o-benzochinon	CCl ₄	457 nm	1620
Hexachlorcyclopentadien	CCl ₄	325 nm	2250
Mesitonitriloxid	CH ₂ Cl ₂	290 nm	1020
Anthracen-9-nitriloxid	CH ₂ Cl ₂	409 nm	9930
3,4-Dihydroisochinolin-N-oxid	Toluol	304 nm	13960
C-4-Nitrobenzoyl-N-phenyl- nitron	Dioxan	328 nm	11000
Diazomethan	THF/Cyclooctan	420 nm	6.4
Phenyldiazomethan	Cyclooctan	484 nm	24
Diphenyldiazomethan	Cyclooctan	520 nm	84

(NaCl-Fenster) mit Lösungsmittelkompensation im zweiten Strahlengang. Die Thermostatisierung nahm man bei langsamen Reaktionen in einem geschlossenen Gefäß vor, aus dem für die Messungen Proben entnommen wurden. Bei schnelleren Reaktionen erfolgte die Umsetzung in der Küvette, die thermostatisiert und nur für die Messung in den Strahlengang des Photometers gebracht wurde.

Abb. 64.

Bestimmung von I^0 und I anhand der Azid-Streckschwingungsbande im IR-Spektrum



Die rechnerische Auswertung der Messungen über die Gleichungen (7), (8), (12) und (13) wurde mittels linearer Regression vorgenommen, wobei die vertikale Standardabweichung s_y der Meßpunkte von der Regressionsgeraden in der Regel unter 0.02 Skaleneinheiten lag. Eine graphische Auftragung der Ausgleichsgeraden sicherte dabei stets die Abwesenheit systematischer Abweichungen ab. Von allen Reaktionen wurden mindestens zwei unabhängige Messungen vorgenommen.

Bei Auswertung nach pseudoerster Ordnung entspricht die Steigung der Geraden, die man bei Auftragung des logarithmischen Ausdrucks (Gl. 8 bzw. 13) gegen die Zeit erhält, der Konstanten pseudoerster Ordnung $k_{1\psi}$; durch Division mit der mittleren Olefinkonzentration erhält man daraus k_2 .

Unter Bedingungen zweiter Ordnung wertete man nach Gleichung (7) bzw. (12) aus und erhielt k_2 aus der Steigung der Ausgleichsgeraden nach Division mit der Differenz der Edukt-Anfangskonzentrationen.

12.2. Beispiele für kinetische Messungen

Reaktion pseudoerster Ordnung ohne Endabsorption (UV-Analyse)

trans-Cycloocten und Tetracyclon

t(min)	E(t)	$\ln(E^0/E^t)$	t(min)	E(t)	$\ln(E^0/E^t)$
0.0	1.02	0.00	24.0	0.449	0.820
2.0	0.945	0.076	26.0	0.420	0.887
4.0	0.879	0.148	28.0	0.393	0.953
6.0	0.824	0.213	30.0	0.367	1.022
8.0	0.765	0.287	32.0	0.342	1.092
10.0	0.716	0.353	36.0	0.301	1.220
12.0	0.672	0.417	40.0	0.264	1.351
14.0	0.627	0.486	44.0	0.233	1.476
16.0	0.588	0.550	48.0	0.207	1.594
18.0	0.548	0.621	52.0	0.183	1.718
20.0	0.513	0.687	56.0	0.160	1.852
22.0	0.480	0.753			

1.00 ml einer $3.63 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von Tetracyclon in Methylenchlorid (69.7 mg in 50 ml) wurden in einer 0.5 cm-Küvette mit 1.00 ml einer 0.1164 M Lösung von E-CON in Methylenchlorid (64.12 mg in 5.0 ml) vereinigt; beide Lösungen waren auf 25°C vorthermostatisiert. Nach ca. 0.5 min wurde der Zeitnullpunkt definiert und in regelmäßigen Zeitabständen die Extinktion der Lösung registriert.

Nach 4 h (11 Halbwertszeiten) bestimmte man den Endwert zu $E^{\infty} = 0.003$; dieser Wert war vernachlässigbar. Die Auswertung erfolg-

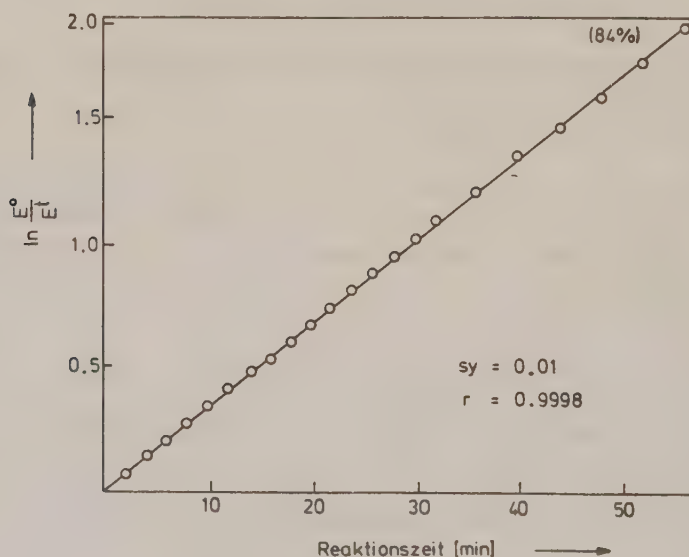


Abb.65. Reaktion von trans-Cycloocten mit Tetracyclon in Methylenchlorid bei 25°C

te nach Gl. (8) durch numerische Bestimmung der Ausgleichsgeraden, wobei die Standardabweichung der Meßpunkte von der Ausgleichsgeraden 0.012 und der Korrelationskoeffizient 0.9998 betrugen. Eine Auftragung des logarithmischen Ausdrucks gegen die Zeit (Abb. 65) erlaubte eine zusätzliche Kontrolle. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden $k_{1\psi} = 5.501 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ wurde die Geschwindigkeitskonstante durch Division mit der mittleren Olefinkonzentration $\bar{B} = 0.0573 \text{ M}$ zu $k_2 = 9.60 \cdot 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bestimmt.

Reaktion pseudoerster Ordnung (IR-Analyse)

trans-Cycloocten und Diazoessigsäuremethylester

t(min)	I(cm)	log (I ⁰ /I)	ln (E ⁰ /E ^t)
0.0	3.95	0.704	0.0
5.08	4.21	0.677	0.039
10.33	5.19	0.586	0.183
15.83	5.81	0.537	0.271
21.91	6.50	0.488	0.366
27.33	7.15	0.447	0.454
31.91	8.00	0.398	0.570
37.50	9.10	0.342	0.722
43.25	9.90	0.305	0.836
48.91	10.6	0.276	0.936
56.58	11.8	0.229	1.123
63.50	12.7	0.197	1.274
69.50	13.4	0.172	1.410
76.30	14.3	0.146	1.573

0.50 ml einer 149.6 mM Lösung von Diazoessigsäuremethylester in Cyclooctan (149.7 mg in 10 ml) wurden mit 0.50 ml 2.36 M E-CON und Cyclooctan (260.0 mg in 1 ml) vereinigt und in eine 0.20 mm Fixküvette mit NaCl-Fenster gegeben. Küvette und Lösungsmittel waren auf 25°C thermostatisiert. Man registrierte in 5 min - Abständen die C=N=N-Schwingungsbande bei 2100 cm^{-1} ; zwischen den Messungen bewahrte man die Küvette in einem thermostati-

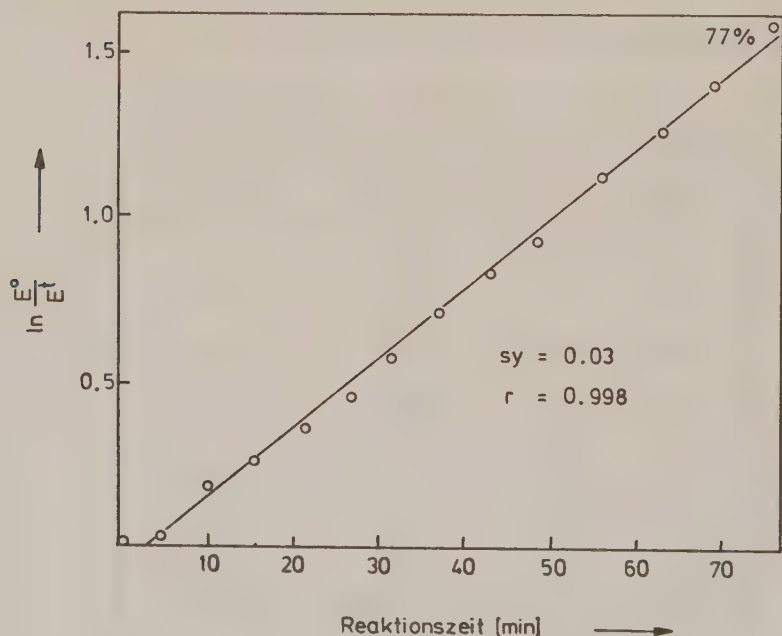


Abb. 66. Reaktion von Diazoessigsäuremethylester und trans-Cycloocten in Cyclooctan bei 25°C

sierten Gefäß auf. Die Intensität des Meßstrahls vor und nach Probendurchgang I^0 und I wurden wie in Abb. 64 gezeigt bestimmt. Daraus erhielt man die Extinktionswerte $E^t = \log I^0/I$, mit denen nach Gl. 8 ausgewertet wurde. Man erhielt als Steigung der Geraden $k_{1\psi} = 3.36 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, woraus sich mit der mittleren Olefinkonzentration von 1.144 M ein Wert von $k_2 = 2.93 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ errechnete.

Reaktion zweiter Ordnung ohne Endextinktion (UV-Analyse)

trans-Cycloocten und 3,6-Diphenyltetrazin (60) bei 25°C

1.00 ml einer 15.07 mM Lösung von E-CON in Dioxan (16.6 mg in 10 ml) wurden in einer 1.0 cm-Küvette mit 1.00 ml einer $3.25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Lösung von 60 in Dioxan (7.61 mg in 10 ml) vereinigt und die Reaktion anhand der Abnahme der Dien-Konzentration ($\lambda = 546 \text{ nm}$, $\epsilon = 468$) verfolgt. Zeitnullpunkt war der Augenblick der Vereinigung der vorthermostatisierten Lösungen;

t(sek)	E(t)	ln-Wert	t(sek)	E(t)	ln-Wert
3.0	0.921	0.0244	57.0	0.407	0.716
9.0	0.842	0.0959	63.0	0.372	0.797
15.0	0.762	0.177	75.0	0.315	0.948
21.0	0.694	0.254	87.0	0.270	1.091
27.0	0.633	0.331	99.0	0.229	1.244
33.0	0.579	0.407	111.0	0.196	1.391
39.0	0.530	0.484	123.0	0.167	1.543
45.0	0.480	0.570	135.0	0.142	1.698
51.0	0.441	0.645	159.0	0.106	1.981

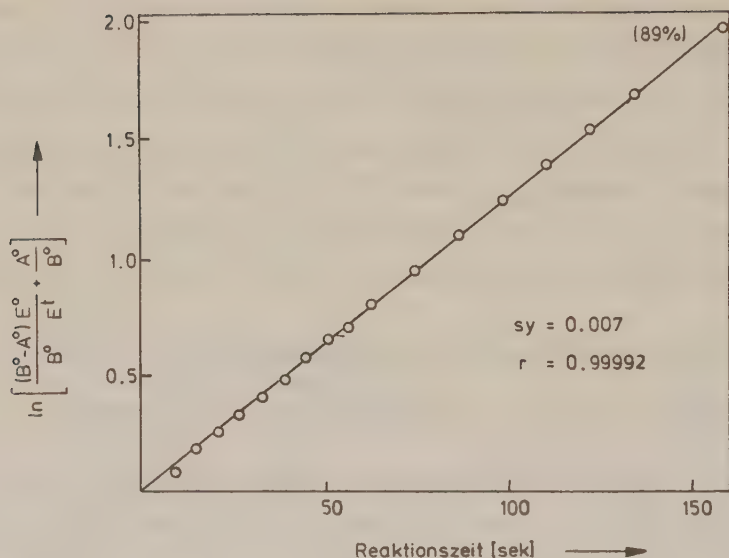


Abb. 67. Reaktion von trans-Cycloocten mit Diphenyltetrazin in Methylenchlorid bei 25°C

die Anfangsextinktion E^0 berechnete sich aus der Extinktion der Tetrazinlösung unter Berücksichtigung der Verdünnung zu $E^0 = 0.950$. Die Abnahme der Extinktion wurde automatisch mit einem Schreiber registriert. E^∞ bestimmte man nach 50 min zu 0.001. Die Auswertung erfolgt nach Gl. (7) durch Kalkulation der Ausgleichsgeraden. Es ergab sich $k_2 = 2.13 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei einer Standardabweichung der Meßpunkte von $sy = 0.007$. Abb. 67 zeigt die Linearität einer Auftragung des logarithmischen Ausdrucks der Gl. (7) gegen die Zeit.

Reaktion pseudoerster Ordnung mit Endabsorption (UV-Analyse)

cis-Cycloocten und Mesitonitriloxid (190)

20.1 mg 190 wurden in einem 10 ml Meßkölbchen vorgelegt, 4.017 g Z-CON zugewogen und mit CCl_4 , auf 25°C thermostatisiert, auf 10 ml aufgefüllt. Die so erhaltene Reaktionslösung war $12.5 \cdot 10^{-3}$ M an 190 und 3.645 M an Olefin. Mit der Lösung füllte man eine 0.1 cm-Quarzküvette, definierte nach kurzer Zeit den Zeitnullpunkt und registrierte in regelmäßigen Zeitabständen die Extinktion bei 290 nm. Der Endwert von $E^\infty = 0.129$ (45 h) entsprach einem Extinktionskoeffizienten $\epsilon_C = 104$ (290 nm) des Produktes. Eine Bestimmung des Extinktionskoeffizienten des

t(min)	E(t)	ln-Wert	t(min)	E(t)	ln-Wert
0.0	1.06	0.00	70.0	0.532	0.809
10.0	0.960	0.111	85.0	0.470	0.967
20.0	0.860	0.236	105.0	0.404	1.168
30.0	0.785	0.341	135.0	0.316	1.521
40.0	0.707	0.463	165.0	0.263	1.816
50.0	0.640	0.582	210.0	0.209	2.244
60.0	0.584	0.693			

reinen Addukts ergab $\epsilon = 89$. Die Auswertung erfolgte nach Gleichung 13 mit $\epsilon_A = 1020$ (Dipol) und $\epsilon_C = 104$ (Produkt). Die Kalkulation der Ausgleichsgeraden ergab $k_{1\psi} = 1.996 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ woraus mit der mittleren Olefinkonzentration $\bar{B} = 3.639 \text{ M}$ ein Wert von $k_2 = 5.49 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ resultierte.

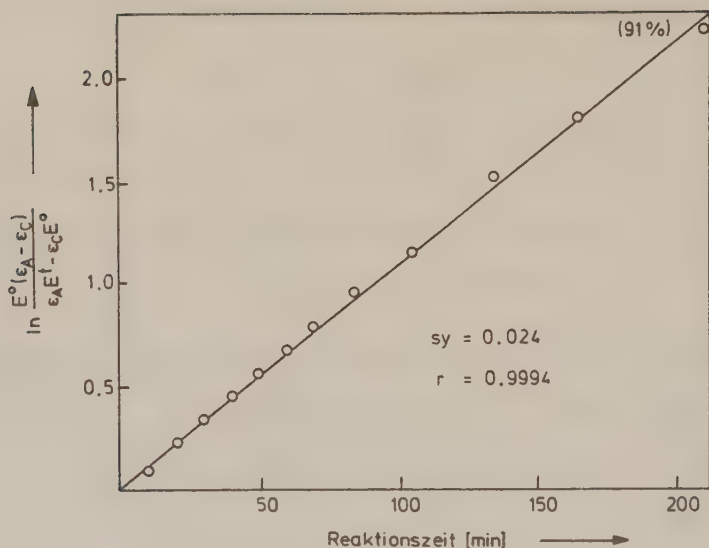


Abb. 68. Reaktion von cis-Cycloocten mit Mesitronitriloxid in CCl_4 bei 25°C

Reaktion zweiter Ordnung mit Endabsorption (UV-Analyse)

E,Z-Cycloocta-1,5-dien und Mesitronitriloxid (190)

2.00 ml einer 1.41 mM Lösung von 190 in CH_2Cl_2 (11.4 mg in 50 ml) wurden am Zeitnullpunkt mit 1.00 ml einer 8.55 mM Lösung von E,Z-COD in CH_2Cl_2 (92.5 mg in 100 ml) in einer 1.0 cm Quarzküvette vereinigt, rasch durchmischt und die Extinktionsabnahme bei 290 nm mit einem Schreiber registriert. Die Anfangsextinktion wurde aus der Extinktion der Nitriloxid-Lösung unter Berücksichtigung der Verdünnung zu $E^\circ = 0.961$ berechnet; als Endextinktion registrierte man nach 30 min $E^\infty = 0.057$,

t(min)	E(t)	ln-Wert	t(min)	E(t)	ln-Wert
0.00	0.961	-0.002	2.20	0.444	0.636
0.20	0.859	0.080	2.40	0.421	0.687
0.40	0.799	0.134	2.60	0.397	0.744
0.60	0.742	0.192	2.80	0.377	0.795
0.80	0.695	0.244	3.00	0.347	0.880
1.00	0.648	0.301	3.50	0.313	0.988
1.20	0.606	0.357	4.00	0.278	1.118
1.40	0.570	0.410	4.50	0.248	1.249
1.60	0.534	0.467	5.00	0.220	1.394
1.80	0.500	0.526	5.50	0.200	1.515
2.00	0.471	0.581	6.00	0.180	1.655
2.20	0.444	0.636			

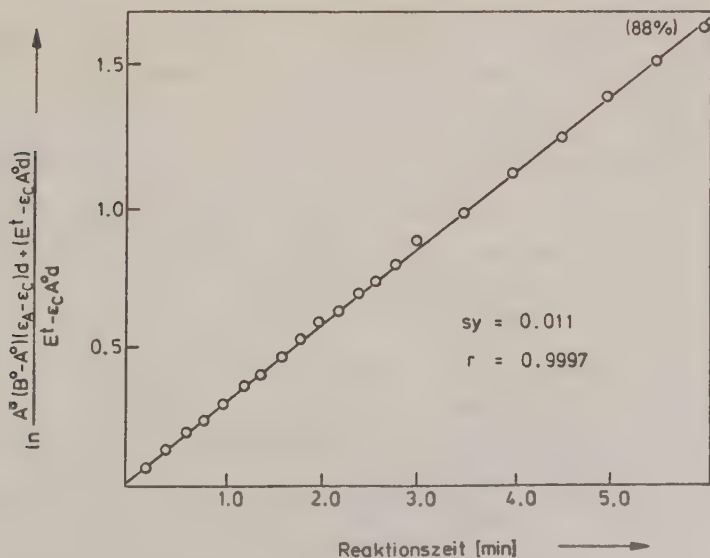


Abb. 69. Reaktion von cis,trans-Cycloocta-1,5-dien mit Mesitronitriloxid in Methylenechlorid bei 25°C

einem Extinktionskoeffizienten $\epsilon_C = 61$ entsprechend; Für das isolierte Addukt fand man $\epsilon = 79$. Auswertung mit Gl. (12) durch Kalkulation der Ausgleichsgeraden ergab $k_2 = 2.39 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mit einer Standardabweichung der Meßpunkte von 0.011 und $r = 0.9997$.

Kinetische Messungen mit trans,trans-Cycloocta-1,5-dien

Herstellung und Gehaltsbestimmung der Olefinlösungen

Für kinetische Messungen mit dem äußerst empfindlichen E,E-COD mußte dieses aus der Pentanlösung, die bei der Herstellung anfiel, in andere Lösungsmittel überführt werden. Nach Zusatz von 50 ml reinem Dekalin dampfte man bei 0°C/10 Torr das Pentan ab und kondensierte anschließend über eine kurze Brücke das Olefin in eine mit dem Lösungsmittel beschickte Kühlfalle unter 0.2 Torr ein. Die Falle blieb dabei auf -78°C gekühlt während die Dekalinlösung langsam von 0 auf 30°C erwärmt wurde. Nach 1 h belüftete man mit Argon und bestimmte den Gehalt der Lösung. Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch quantitative Umsetzung beider Doppelbindungen des Olefins mit überschüssigem Diphenyltetrazin bzw. Diphenyldiazomethan und Bestimmung der Konzentrationsabnahme an Dien in der Reaktionslösung.

10.0 ml einer $6.57 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Lösung des Tetrazins 60 (15.4 mg in 100 ml CH_2Cl_2) wurden in einer 5.0 cm Küvette mit 0.50 ml Olefin in CH_2Cl_2 versetzt. Die Extinktion der Lösung verminderte sich dabei von 1.63 (vor Olefinzugabe, daraus errechnet sich

$\epsilon = 496$ in CH_2Cl_2) rasch auf ca. 0.90, dann in 2 h auf 0.334 (Mittelwert aus 3 Messungen). Die Extinktionsminderung (unter Berücksichtigung der Verdünnung) entsprach einem Verbrauch von 78.6 % des Tetrazins, gleich einer Olefinkonzentration von $2.46 \cdot 10^{-4}$ M (in der Meßlösung). Die Olefin-Stammlösung war somit $5.16 \cdot 10^{-3}$ M.

Ausführung der kinetischen Messung

10.0 ml einer $6.83 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von 60 in CH_2Cl_2 (16.0 mg in 100 ml) wurden in einer 5.0 cm-Küvette vorgelegt und thermostatisiert. Mit einer Hamiltonspritze gab man 1.50 ml der Olefinlösung ($5.16 \cdot 10^{-3}$ M in CH_2Cl_2) zu, durchmischte rasch und registrierte die Extinktionsabnahme mit dem Schreiber. Die mit

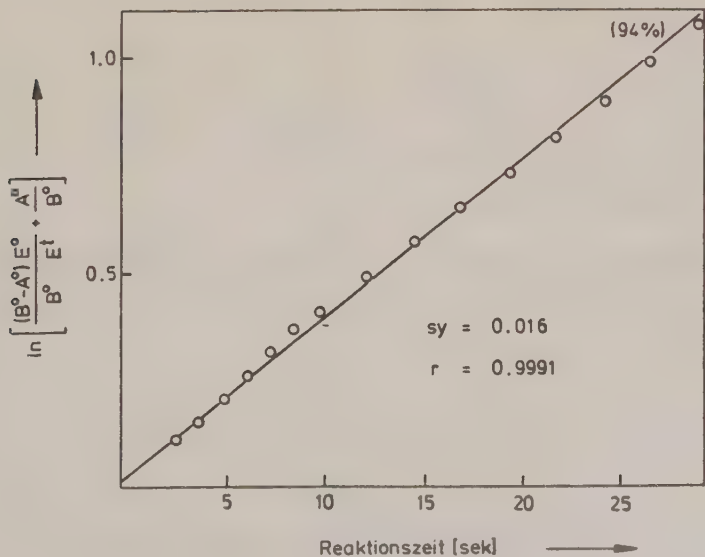


Abb. 70. Reaktion von trans,tans-Cycloocta-1,5-dien mit 3,6-Diphenyltetrazin

$\epsilon = 484$ berechnete Anfangsextinktion betrug $1.436 (A^0 = 5.94 \cdot 10^{-4})$. Man beobachtete keine Endabsorption. Die Auswertung erfolgte nach Gl. (14) durch Berechnung der Ausgleichsgeraden, wobei ein Wert von $k_2 = 227 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ resultierte. Abb. 70 illustriert die Qualität der Anpassung an die Messpunkte.

t(sek)	E(t)	ln-Wert	t(sek)	E(t)	ln-Wert
1.5	1.07	0.040	12.3	0.225	0.495
2.7	0.732	0.108	14.7	0.190	0.577
3.9	0.591	0.157	17.1	0.163	0.657
5.1	0.488	0.208	19.5	0.142	0.735
6.3	0.405	0.265	21.9	0.124	0.815
7.5	0.347	0.317	24.3	0.108	0.902
8.7	0.301	0.371	26.7	0.094	0.993
9.9	0.271	0.413	29.1	0.083	1.079

Aktivierungsparameter der Reaktionen von Diphenyltetrazin mit Z-CON und E-CON

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A nach Arrhenius erfolgte durch Auftragung von $\log k_2$ gegen die reziproke Tempera

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R T} \quad (15)$$

$$\log \frac{k}{T} = \log \frac{k_B}{h} - \frac{\Delta G^*}{2.303 R T} = 10.319 - \frac{\Delta G^*}{4.575 T} \quad (16)$$

tur (Gl. 15); $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ erhielt man entsprechend mit $\log (k/T)$ und $1/T$ nach Gl. 16.

Tab. 25. Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Reaktion von 3,6-Diphenyltetrazin mit cis-Cycloocten in Dioxan

T K	$10^3/T \text{ K}^{-1}$	$10^6 k_2$	$6 + \log k_2$	$9 + \log k_2/T$
298.2	3.354	1.26	0.103	0.629
305.2	3.277	2.46	0.392	0.908
313.2	3.194	4.02	0.604	1.108
315.2	3.173	4.71	0.673	1.175
323.2	3.095	8.32	0.920	1.411

Tab. 26. Messungen zur Temperaturabhängigkeit der Reaktion von 3,6-Diphenyltetrazin mit trans-Cycloocten in Dioxan

T K	$10^3/T \text{ K}^{-1}$	k_2	$\log k_2$	$3 + \log k_2/T$
289.7	3.452	1.432	0.156	0.694
292.2	3.422	1.556	0.192	0.727
295.2	3.388	1.918	0.283	0.813
298.2	3.354	2.134	0.329	0.852
302.7	3.304	2.488	0.396	0.915
306.7	3.261	2.796	0.447	0.960
308.7	3.240	3.058	0.485	0.996
313.7	3.188	3.560	0.551	1.055
316.7	3.158	4.159	0.619	1.119
319.7	3.128	4.380	0.641	1.137

12.3. Tabellarische Übersicht

Die gesamten kinetischen Resultate finden sich nachstehend, nach Dienen bzw. 1,3-Dipolen geordnet, in den Tab. 27 - 43. In Kombination mit den Beispielen des Kap. 12.2 lassen sich sämtliche kinetischen Messungen der Tabellen rekonstruieren.

Der sehr große Geschwindigkeits-Unterschied zwischen E- und Z-Doppelbindung im 8-gliedrigen Ring macht es notwendig, Z-CON und Z,Z-COD in hoher Konzentration einzusetzen. Schon die Versuche mit t-DPT in Tab. 27 zeigen, daß 80 % des gesamten Mediums auf die Z-Cyclooctene entfällt und nur noch 20 % auf das Lösungsmittel Dioxan. Nur das Wissen um die geringe Lösungsmittel-Abhängigkeit der Diels-Alder-Reaktion und der 1,3-Dipolaren Cycloaddition erlaubt hier noch den Vergleich von E-CON und Z-CON in guter Näherung. Die Cycloadditionen des Diazomethans an Z-CON (Tab. 32) wurden in 50 Vol % THF und 50 Vol % Cycloocten ausgeführt. Um die Vergleichbarkeit zu wahren wurde die sehr rasche Cycloaddition des Diazomethans an E-CON bei sehr kleiner Konzentration des Dipolarophils in THF/Cyclooctan 1:1 gemessen.

Ein weiteres Element, um Reaktionen mit sehr unterschiedlichen k_2 -Werten in den Bereich konventioneller Meßbarkeit zu bringen, bietet die Verwendung unterschiedlicher Lichtwege. Die Anlage- rung des DPT an E-CON war in der 1 cm-Küvette schwer nach zweiter Ordnung zu messen, da der k_2 -Wert $> 1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ beträgt. Bequemer war die Messung mit einer um den Faktor 5 verminderten DPT-Konzentration in der 5 cm-Küvette (Tab. 28).

Messungen von Reaktionen erster Ordnung sind bequemer, als die von Reaktionen zweiter Ordnung. Bei der ersten Ordnung ist die Halbwertszeit unabhängig von der Konzentration. Man kann nach Mischung der Reaktanden und erneuter Thermostatisierung die Nullzeit und Anfangsextinktion beliebig festlegen. Die Reaktionen zweiter Ordnung erfordern exakte Kenntnis der Anfangskonzentrationen; nur durch Mischung vorthermostatisierter Lösungen - der Zeitpunkt des Mischens ist die Nullzeit - kann man die erste Phase der Reaktion störungsfrei erhalten. Wann immer die Geschwindigkeitskonstante es erlaubte, wurde die Reaktion mit 9 bis 3000 Äquivalenten Cycloocten durchgeführt und als Reaktion pseudoerster Ordnung ausgewertet.

Die meisten kinetischen Messungen wurden mit einem Linearisierungs-Programm auf dem PC ausgewertet. Von den Beispielen des Kap. 12.3 abgesehen, werden in den folgenden Tabellen die Standardabweichungen und Korrelationskoeffizienten nicht angegeben, obwohl die erhaltenen Geraden durchweg guter Qualität waren. In den meisten Fällen zeigten Parallelmessungen Abweichungen der k_2 -Werte um weniger als $\pm 5\%$; in einigen Fällen, vor allem wenn unterschiedliche Anfangskonzentrationen gewählt wurden, traten höhere Abweichungen auf.

Bei vielen kinetischen Messungen mit UV-spektroskopischer Konzentrationsbestimmung pflegen kleine Mengen gefärbter Nebenprodukte zu stören. Glücklicherweise trat dieses, die Auswertung erschwerende Phänomen - zuweilen ist eine nachträgliche Autoxidation des Produktes verantwortlich - bei meinen Messungen nicht auf.

Tab. 27. Diphenyltetrazin (60) und Z-Cylooctene in Dioxan; VIS-Analyse bei

$\lambda = 546 \text{ nm}$ ($\epsilon = 468$); Umsätze zwischen 75 und 90%

Olefin	Temp. °C	60 mg in ml	Olefin mg in ml	Lichtweg cm	Mischung	A° mM	B° mM	$10^6 k_1 \psi$ s ⁻¹	$10^7 k_2$ M ⁻¹ s ⁻¹
Z-CON	25.0	66.3/100	346/0.40	1.0	4:1	2.264	1570	2.29	14.6
Z-CON	25.0	21.5/20	6020/10	1.0	1:1	2.295	2732	3.63	13.3
Z-CON	25.0	21.5/20	6020/10	1.0	1:1	2.295	2732	3.44	12.6
Z-CON	32.0	22.5/20	6340/10	1.0	1:1	2.402	2876	7.07	24.6
Z-CON	40.0	102.4/100	3449/5.0	1.0	1:1	2.186	3130	12.58	40.2
Z-CON	42.0	24.8/20	6110/10	1.0	1:1	2.648	2773	13.05	47.1
Z-CON	50.0	102.4/100	3449/5.0	1.0	1:1	2.186	3130	26.03	83.2
Z,Z-COD	25.0	5.16/10	6468/10	0.1	a	22.03	5979	1.88	3.14
Z,Z-COD	25.0	5.14/10	4517/10	0.1	a	21.95	4175	1.38	3.32

a) Mischung erfolgte im Reaktionsgefäß

Tab. 28. Diphenyltetrazin (60) und E-Cyclooctene; VIS-Analyse bei $\lambda = 546$ nm
($\epsilon = 468$ nm); Auswertung nach 2. Ordnung mit Umsätzen zwischen 85 und 95%

Olefin	Solvens	Temp. °C	60 mg in ml	Olefin mg in ml	Lichtweg cm	Mischung	A° mM	B° mM	k ₂ M ⁻¹ s ⁻¹
E-CON	Dioxan	16.5	82.5/100	155.5/100	1.0	2:1	2.349	4.703	1.43
E-CON	Dioxan	19.0	82.5/100	155.5/100	1.0	2:1	2.349	4.703	1.56
E-CON	Dioxan	22.0	82.5/100	155.5/100	1.0	2:1	2.349	4.703	1.92
E-CON	Dioxan	25.0	7.61/10	16.6/10	1.0	1:1	1.623	7.532	2.13
E-CON	Dioxan	29.5	7.61/10	16.6/10	1.0	1:1	1.623	7.532	2.49
E-CON	Dioxan	33.5	15.4/20	42.5/20	1.0	3:2	1.973	7.714	2.80
E-CON	Dioxan	35.5	15.4/20	42.5/20	1.0	3:2	1.973	7.714	3.06
E-CON	Dioxan	40.5	82.5/100	155.5/100	1.0	2:1	2.349	4.703	3.56
E-CON	Dioxan	43.5	82.5/100	155.5/100	1.0	2:1	2.349	4.703	4.16
E-CON	Dioxan	46.5	82.5/100	155.5/100	1.0	2:1	2.349	4.703	4.38
E-CON	C ₆ H ₁₂	25.0	10.9/100	17.6/5.0	5.0	10:1	0.423	2.904	2.72
E-CON	C ₆ H ₁₂	25.0	10.9/100	17.6/5.0	5.0	10:1	0.423	2.904	2.63

Fortsetzung von Tab. 28.

Olefin Solvens	Temp. °C	<u>60</u> mg in ml	Olefin	Lichtweg cm	Mischung	A° mM	B° mM	k ₂ M ⁻¹ s ⁻¹
E,Z-COD Dioxan	25.0	9.00/100	25.75/100	5.0	8:1	0.342	0.263	793
E,Z-COD Dioxan	25.0	9.00/100	25.75/100	5.0	8:1	0.342	0.263	812
E-CON CH ₂ Cl ₂	25.0	15.4/100	12.2/5.0	5.0	10:1	0.598	2.013	6.33
E,E-COD CH ₂ Cl ₂	25.0	13.2/100	a	5.0	20:3	0.490	0.674	222
E,E-COD CH ₂ Cl ₂	25.0	16.0/100	a	5.0	20:3	0.594	0.674	227

a) Gehaltsbestimmung durch quantitative Umsetzung mit überschüssiger Tetrazin-Lösung bekannter Konzentration (auf S. 246 beschrieben)

Tetrazin-3,6-dicarbon säure-dimethylester (61) und Z-CON; VIS-Analyse bei $\lambda = 518 \text{ nm}$, $\epsilon = 551$

Solvens Temp.	<u>61</u> °C	mg in ml	Olefin	Lichtweg cm	Mischung	A° mM	B° mM	10 ³ k _{1ψ} s ⁻¹	10 ² k ₂ M ⁻¹ s ⁻¹
Dioxan	25.0	77.14/100	162/10	1.0	1:1	1.947	73.5	3.12	4.30
Dioxan	25.0	77.14/100	162/10	1.0	1:1	1.947	73.5	3.10	4.28

Tab. 29. Tetrachlor-o-benzochinon (76) mit cis- und trans-Cycloocten bei 25°C; VIS-Analyse bei $\lambda = 457 \text{ nm}$, $\epsilon = 1620$ in CCl_4 ; Umsätze größer 75%

Olefin	76 mg in ml	Olefin mg in ml	Lichtweg cm	Mischung	A° mM	B° mM	$10^4 k_{1\psi}$ s^{-1}	$10^5 k_2$ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
Z-CON	19.25/100	423/0.50	1.0	4:1	0.625	1536	1.36	8.85
Z-CON	19.25/100	423/0.50	1.0	4:1	0.625	1536	1.37	8.92
E-CON	16.05/500 ^a	13.87/10	5.0	12:0.2	0.1283	0.2064	-	7 980 000
E-CON	16.07/500 ^a	13.87/10	5.0	12:0.2	0.1283	0.2064	-	8 000 000

a) in 100 ml eingewogen, 10 ml auf 50 ml verdünnt

Tab. 30. Tetracyclon (100) mit "gespannten" Olefinen in CH_2Cl_2 bei 25°C; VIS-Analyse

$\lambda = 507 \text{ nm}$, $\epsilon = 1290$; Umsätze größer 90%

Olefin	100 mg in ml	Olefin mg in ml	Lichtweg cm	Mischung	A° mM	B° mM	$10^4 k_{1\psi}$ s^{-1}	$10^3 k_2$ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
E-CON	69.7/50	64.12/5.0	0.5	1:1	1.813	58.2	5.501	9.60
E-CON	69.7/50	64.12/5.0	0.5	1:1	1.813	58.2	5.116	8.94
E,Z-COD	69.7/1000 ^a	45.3/10	5.0	20:1	0.173	1.994	57.24	3000
E,Z-COD	69.7/1000 ^a	45.3/10	5.0	20:1	0.173	1.994	61.93	3250

a) in 50 ml eingewogen, auf 1/20 verdünnt

Tab. 31. Hexachlorcyclopentadien (92); UV-Analyse bei 25°C mit λ 325 nm, $\epsilon = 2250$
in CCl_4 ; Umsätze größer 80%

Olefin	<u>92</u> mg in ml	Olefin mg in ml	Lichtweg cm	Mischung	A° mM	B° mM	$10^6 k_1 \psi$ s ⁻¹	$10^7 k_2$ M ⁻¹ s ⁻¹
Z-CON	12.19/10	8472/10	0.1	a	4.46	7689	1.21	1.57
Z-CON	12.19/10	8472/10	0.1	a	4.46	7689	1.20	1.56
E-CON	20.10/100	98.6/5.0	1.0	4:1	0.589	35.8	13.2	3720
E-CON	20.10/100	68.9/1.0	1.0	4:1	0.589	125	47.0	3770
E,Z-COD	20.11/100	165.0/5.0	1.0	10:1	0.669	27.8	997	363 000
E,Z-COD	20.11/100	165.0/5.0	1.0	10:1	0.669	27.8	1020	371 000

a) Einwäge in das Reaktionsgefäß

Tab. 32. Diazomethan und cis- bzw. trans-Cycloocten bei 25°C; VIS-Analyse bei

$\lambda = 420 \text{ nm}$, $\epsilon = 6.4$; Umsätze zwischen 80 und 90%

Olefin	Solvens	Olefin mg in ml	Lichtweg cm	Mischung	A° mM	B° mM	$10^6 k_1 \psi$ s ⁻¹	$10^7 k_2$ M ⁻¹ s ⁻¹
Z-CON	THF/Olefin(1:1)	1265/1.5	1.0	1:1	168	3827	4.85 ^a	10.0
Z-CON	THF/Olefin(1:1)	1265/1.5	1.0	1:1	168	3827	4.56 ^a	9.2
Z-CON	THF/Olefin(1:1)	1265/1.5	1.0	1:1	168	3827	5.00 ^a	10.4
E-CON	THF/Cyclooctan (1:1)	365.7/5.0	5.0	1:10	32.0	60.3	-	139 000
E-CON	THF/Cyclooctan (1:1)	263.2/5.0	5.0	1:10	25.0	43.4	-	142 000
E-CON	THF/Cyclooctan (1:1)	313.3/5.0	5.0	1:10	25.0	51.7	-	141 000

a) Der Eigenzerfall von Diazomethan in THF/Cyclooctan (1:1) bei 25°C wurde in zwei Messungen zu

$k_1 = 1.12 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ bestimmt und bei der Messung mit Z-CON durch Subtraktion

vom $k_1 \psi$ -Wert berücksichtigt

Tab. 33. Phenylldiazomethan und trans-Cycloocten in Cyclooctan; VIS-Analyse bei

$\lambda = 484 \text{ nm}$, $\epsilon = 24$; Umsätze größer 90%

Olefin	Temp. °C	Diazoalkan mg in ml	Olefin mg in ml	Lichtweg cm	Mischung	A° mM	B° mM	$10^2 k_2$ $M^{-1}s^{-1}$
E-CON	25.0	161.1/10	237.6/5.0	1.0	1:1	68.2	216	2.62
E-CON	25.0	161.1/10	237.6/5.0	1.0	1:1	68.2	216	2.65
E-CON	25.0	161.1/10	237.6/5.0	1.0	1:1	68.2	216	2.65

Tab. 34. Diphenyldiazomethan und trans-Cycloocten in Cyclooctan; VIS-Analyse bei

$\lambda = 520 \text{ nm}$, $\epsilon = 84$. Umsätze größer 90%

Olefin	Temp. °C	Diazoalkan mg in ml	Olefin mg in ml	Lichtweg cm	Mischung	A° mM	B° mM	$10^4 k_1 \psi$ s^{-1}	$10^3 k_2$ $M^{-1}s^{-1}$
E-CON	40.0	49.35/10	123.7/5.0	1.0	1:1	12.7	112.3	7.55	7.12
E-CON	40.0	49.35/10	123.7/5.0	1.0	1:1	12.7	112.3	7.59	7.16

Tab. 35. Diazoessigsäure-methylester und trans-Cycloocten bei 25°C in Cyclo-octan; IR-Analyse bei 2100 cm⁻¹, Umsätze größer 75 %

Olefin	Diazoalkan	Olefin	Lichtweg	Mischung	A°	mM	B°	10 ⁴ k ₁ ψ	10 ⁴ k ₂
mg in ml	mg in ml	cm	cm	mM	mM	s ⁻¹	M ⁻¹ s ⁻¹	M ⁻¹ s ⁻¹	M ⁻¹ s ⁻¹
E-CON	149.7/10	260/1.0	0.02	1:1	74.8	1181	3.357	2.93	
E-CON	149.7/10	263/1.0	0.02	1:1	74.8	1193	3.361	2.91	

Tab. 36. Anthracen-9-nitriloxid (191) und E-Cyclooctene in CH₂Cl₂ bei 25°C; UV-Analyse bei λ = 409 (ε = 9930), Umsätze größer 85 %

Olefin	191	Olefin	Lichtweg	Mischung	A°	B°	10 ³ k ₁ ψ	10 k ₂
mg in ml	mg in ml	cm	cm	mM	mM	s ⁻¹	M ⁻¹ s ⁻¹	M ⁻¹ s ⁻¹
E-CON	30.2/100	64.12/5.0	0.1	10:1	1.252	10.58	5.04	5.06
E-CON	30.2/100	64.12/5.0	0.1	10:1	1.252	10.58	5.35	5.37
E-CON	30.2/100	64.12/5.0	0.1	10:1	1.252	10.58	5.51	5.54
E,Z-COD	30.2/4000 ^a	43.92/10	5.0	10:1	0.03131	3.69	37.5	102.1
E,Z-COD	30.2/4000 ^a	43.92/10	5.0	10:1	0.03131	3.69	34.4	93.7

a) 30.2 mg in 100 ml eingewogen, 2,5 ml dieser Lösung auf 100 ml verdünnt.

Tab. 37. Mesitonitriloxid (190); UV-Analyse bei 25°C, $\lambda = 260$ nm (Absorptionsmaximum, $\epsilon = 16500$) bzw. 290 nm (Schulter, $\epsilon = 1020$); Umsätze größer 80 %

Olefin	Solvens	190 mg in ml	Olefin mg in ml	Lichtweg cm	Mischung	A° mM	B° mM	$10^6 k_{1\psi}$ s ⁻¹	$10^5 k_2$ M ⁻¹ s ⁻¹
Z-CON	CCl ₄	20.1/10	4017/10	0.1	a	12.47	3645	199.6	5.49
Z-CON	CCl ₄	25.8/10	4016/10	0.1	a	16.00	3644	183.0	5.11
Z,Z-COD	CCl ₄	11.53/100	2434/5.0	0.1	a	0.716	4500	4.61	1.12
Z,Z-COD	CCl ₄	11.53/100	2434/5.0	0.1	a	0.716	4500	4.63	1.13
E-CON	CCl ₄	11.4/50	42.76/50	1.0	2:1	0.943	7.76	1670	22 900
E-CON	CCl ₄	11.4/50	42.76/50	1.0	2:1	0.943	7.76	1617	22 000
E,Z-COD	CCl ₄	15.63/1000 ^b	15.72/100	1.0	2:1	0.0647	0.485	-	891 000
E,Z-COD	CCl ₄	15.63/1000 ^b	15.72/100	1.0	2:1	0.0647	0.485	-	853 000

a) Mischung im Reaktionsgefäß

b) Einwage in 100 ml, dann auf 1/10 verdünnt.

Fortsetzung von Tab. 37.

Olefin	Solvens	<u>190</u> mg in ml	Olefin mg in ml	Lichtweg Mischung cm	A° mM	B° mM	$10^6 k_{1\psi}$ s ⁻¹	$10^5 k_2$ M ⁻¹ s ⁻¹
E-CON	CH ₂ Cl ₂	11.4/50	34.7/5.0	1.0	2:1	0.943	20.99	3 282
E-CON	CH ₂ Cl ₂	11.4/50	34.7/5.0	1.0	2:1	0.943	20.99	3 077
E,Z-COD	CH ₂ Cl ₂	11.4/50	92.5/100	1.0	2:1	0.943	2.850	-
E,Z-COD	CH ₂ Cl ₂	11.4/50	92.5/100	1.0	2:1	0.943	2.850	-
E,E-COD	CH ₂ Cl ₂	11.4/50	c	1.0	2:1	0.943	3.110	-
E,E-COD	CH ₂ Cl ₂	11.4/50	c	1.0	2:1	0.943	3.110	-
<u>199</u>	CH ₂ Cl ₂	24.3/100	41.9/10	0.5	2:1	1.005	5.19	-
<u>199</u>	CH ₂ Cl ₂	24.3/100	41.9/10	0.5	2:1	1.005	5.19	-

c) Konzentration des Olefins durch quantitative Umsetzung mit Diphenyldiazomethan bekannter Konzentration, Messung des Extinktionsabfalls (wie auf S. 246 mit 61 beschrieben).

Tab. 38. C-(4-Nitrobenzoyl)-N-phenyl-nitron (220) und cis- bzw. trans-Cycloocten; UV-Analyse
in Dioxan bei 25°C, $\lambda = 328$ nm ($\epsilon = 11\ 000$); Umsätze größer 90%

Olefin	220 mg in ml	Olefin mg in ml	Lichtweg cm	Mischung	A° mM	B° mM	10^4 k _l ψ s ⁻¹	10 ⁵ k ₂ M ⁻¹ s ⁻¹
Z-CON	139.7/100	4237/5.0	0.1	1:4	1.034	6152	2.99	4.86
Z-CON	139.7/100	4237/5.0	0.1	1:3	1.292	5767	2.77	4.80
Z-CON	139.7/100	4237/5.0	0.1	1:3	1.292	5767	2.84	4.97
E-CON	13.1/100	13.5/100	5.0	1:20	0.0231	1.133	19.5	174 000
E-CON	13.1/100	13.5/100	5.0	1:20	0.0231	1.133	19.3	172 000
E-CON	13.1/100	13.5/100	5.0	1:20	0.0231	1.133	19.2	171 000

Tab. 39. Dihydroisochinolin-N-oxid (221); UV-Analyse in Toluol bei 25°C, $\lambda = 304 \text{ nm}$, $\epsilon = 13960$; Umsätze größer 80%

Olefin	Nitron mg in ml	Olefin mg in ml	Lichtweg cm	Mischung	A° mM	B° mM	$10^5 k_{1\psi}$ s ⁻¹	$10^6 k_2$ M ⁻¹ s ⁻¹
Z-CON	56.5/100	8474/10	0.1	1:4	0.767	6152	2.69	4.36
Z-CON	56.5/100	8474/10	0.1	1:4	0.767	6152	2.79	4.54
E-CON	26.2/10000 ^a	510/5.0	5.0	11:1	0.0163	77.1	115.9	15 000
E-CON	26.2/10000 ^a	510/5.0	5.0	11:1	0.0163	77.1	133.0	17 200
Z,Z-COD	56.5/100	8770/10	0.1	1:4	0.767	6490	1.79	2.76
Z,Z-COD	56.5/100	8770/10	0.1	1:4	0.767	6490	1.58	2.44
E,Z-COD	26.2/10000 ^a	40.4/5.0	5.0	11:1	0.0163	6.22	1 163	1 870 000
E,Z-COD	26.2/10000 ^a	27.6/25	5.0	11:1	0.0163	0.850	146.7	1 740 000
E,Z-COD	5.80/2500	29.7/50	1.0	1:1	0.0788	2.745	543.2	2 010 000

a) Einwäge in 100 ml, Verdünnung auf 1/10

Tab. 40. 4-Nitro-phenylazid in CCl_4 bei 25°C ; IR-Analyse mit Lichtweg 0.2 mm; Umsätze größer 75%

Olefin	Einwaage (Azid) mg in ml	Einwaage (Olefin) mg in ml	Mischung	A° mM	B° mM	$10^6 k_1 \psi$ s^{-1}	$10^7 k_2$ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
Z-CON	39.39/10	4118/10	-	24.0	3737	2.00	5.37
Z-CON	39.14/10	4118/10	-	23.8	3737	1.90	5.10
E-CON	38.1/10	273.8/5.0	2.5:1	16.6	142	-	84 200
E-CON	38.1/10	273.8/5.0	2.5:1	16.6	142	-	81 700
E,Z-COD	47.8/10	84.8/10	10:3	22.4	18.1	-	5 500 000
E,Z-COD	47.8/10	84.8/10	10:3	22.4	18.1	-	5 380 000

Tab. 41. 4-Methoxyphenylazid in CCl_4 bei 25°C ; IR-Analyse mit Lichtweg 0.2 mm; Umsätze größer 70%

Olefin	Einwaage (Azid) mg in ml	Einwaage (Olefin) mg in ml	Mischung	A° mM	B° mM	$10^4 k_1 \psi$ s^{-1}	$10^3 k_2$ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
E-CON	143.8/10	425.4/5.0	1:1	48.2	386	4.25	1.18
E-CON	143.8/10	425.4/5.0	1:1	48.2	386	4.51	1.24
E,Z-COD	86.95/10	105.8/10	1:1	29.1	48.9	-	73.0
E,Z-COD	86.95/10	105.8/10	1:1	29.1	48.9	-	70.9

Tab. 42. Phenylazid in CCl_4 bei 25°C ; IR-Analyse mit Lichtweg 0.2 mm; Umsätze größer 75%

Olefin	Einwaage (Azid)	Einwaage (Olefin)	Mischung	A° mM	B° mM	$10^7 k_1 \psi$ s ⁻¹	$10^7 k_2$ M ⁻¹ s ⁻¹
Z-CON	42.98/10	6500/10	-	36.1	5900	6.23	1.06
Z-CON	42.98/10	6500/10	-	36.1	5900	6.07	1.03
E-CON	103.1/10	106.2/2.0	1:1	43.3	241	-	17 500
E-CON	103.1/10	106.2/2.0	1:1	43.3	241	-	16 300
E,Z-COD	124.3/10	62.86/5.0	1:1	52.2	58.1	-	1 130 000
E,Z-COD	124.3/10	62.86/5.0	1:1	52.2	58.1	-	1 150 000

Tab. 43. p-Tolylazid in CCl_4 bei 25°C ; IR-Analyse mit Lichtweg 0.2 mm; Umsätze größer 75%

Olefin	Einwaage (Azid)	Einwaage (Olefin)	Mischung	A° mM	B° mM	$10^7 k_1 \psi$ s ⁻¹	$10^8 k_2$ M ⁻¹ s ⁻¹
Z-CON	34.99/10	6500/10	-	26.3	5900	5.07	8.61
Z-CON	34.99/10	6500/10	-	26.3	5900	5.40	9.17
E-CON	42.32/10	130.2/1.0	1:1	15.9	591	7 550	125 000
E-CON	42.32/10	130.2/1.0	1:1	15.9	591	9 520	134 000
E,Z-COD	53.50/10	90.67/10	1:1	20.1	41.9	-	7 590 000
E,Z-COD	53.50/10	90.67/10	1:1	20.1	41.9	-	7 480 000

Anhang: Daten zur Röntgenstrukturanalyse des Diazofluoren-Adduktes
(Prof. Dr. H. Nöth und Dr. D. Männig München)

Ein Einkristall der Größe 0.15 x 0.2 x 0.3 mm wurde in einem Lindemann-Röhrchen fixiert. Nach optischer Justierung dienten der Rotationsaufnahme entnommene Reflexe der Festlegung der Elementarzelle, deren Parameter durch Zentrieren mittels Kleinster Quadrate-Rechnung zu

$$a = 13.797, b = 16.173, c = 15.687 \text{ \AA},$$

$$\alpha = 90^\circ, \beta = 109.42, \gamma = 90^\circ, V = 3301 \text{ \AA}^3$$

gefunden wurden. Die Datensammlung auf einem Syntex P 2₁ Diffraktometer erfolgte mit Graphit-monochromatisierter Mo K_α-Strahlung im $\omega/2\theta$ -Scan. Der Meßbereich war $2 < 2\theta < 45^\circ$ in h,k, $\pm$ l. Nach je 48 Reflexen wurden 2 Standardreflexe gemessen, deren Intensitäten bis 5 % variierten. Nach Datenreduktion standen 3275 symmetrie-unabhängige Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$ zur Strukturlösung zur Verfügung. Systematische Auslöschungen in 0k0 mit $k = 2n+1$ und h0l = $2n+1$ führten zu der Raumgruppe P2₁/c. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst. Nach anisotroper Verfeinerung waren die Lagen aller Wasserstoff-Atome sichtbar, eine Methylengruppe wurde rigid verfeinert, die Temperaturfaktoren der Wasserstoff-Atome wurden bei etwa 1.2 der Temperaturfaktoren der jeweiligen Kohlenstoff-Atome fixiert, jedoch nicht höher als 0.09. Die Rechnung konvergierte bei $R = 0.0819, R_w = 0.0674$.

Tab. 44. Strukturparameter des Diazofluoren-Addukts 131

(gestrichene Parameter beziehen sich auf das zweite
Molekül der Elementarzelle)

Teil 1. Bindungslängen in Å

C(1)-C(2)	1.538(5)	C(1)-C(10)	1.526(5)
C(1)-C(21)	1.520(5)	C(1)-N(1)	1.522(4)
C(2)-C(3)	1.554(5)	C(2)-C(9)	1.540(4)
C(2)-H(2)	0.943(31)	C(3)-C(4)	1.545(6)
C(3)-N(2)	1.489(4)	C(3)-H(3)	0.979(30)
C(4)-C(5)	1.540(7)	C(4)-H(4a)	0.984(34)
C(4)-H(4b)	1.017(30)	C(5)-C(6)	1.483(6)
C(5)-H(5a)	1.016(34)	C(5)-H(5b)	0.956(38)
C(6)-C(7)	1.305(7)	C(6)-H(6)	0.898(35)
C(7)-C(8)	1.475(8)	C(7)-H(7)	0.968(33)
C(8)-C(9)	1.556(6)	C(8)-H(8a)	1.015(39)
C(8)-H(8b)	0.974(36)	C(9)-H(9a)	0.995(37)
C(9)-H(9b)	0.963(35)	C(10)-C(11)	1.376(5)
C(10)-C(15)	1.401(5)	C(11)-C(12)	1.397(6)
C(11)-H(11)	0.937(34)	C(12)-C(13)	1.379(7)
C(12)-H(12)	0.980(34)	C(13)-C(14)	1.384(6)
C(13)-H(13)	1.000(37)	C(14)-C(15)	1.387(6)
C(14)-H(14)	0.926(44)	C(15)-C(16)	1.464(5)
C(16)-C(17)	1.398(6)	C(16)-C(21)	1.395(6)
C(17)-C(18)	1.369(6)	C(17)-H(17)	0.955(37)
C(18)-C(19)	1.379(8)	C(18)-H(18)	0.928(35)
C(19)-C(20)	1.399(6)	C(19)-H(19)	0.897(34)
C(20)-C(21)	1.390(5)	C(20)-H(20)	0.927(38)
N(1)-N(2)	1.238(5)	C(1')-C(2')	1.568(5)
C(1')-C(10')	1.530(5)	C(1')-C(21')	1.529(5)
C(1')-N(1')	1.516(6)	C(2')-C(3')	1.560(6)
C(2')-C(9')	1.545(5)	C(2')-H(2')	1.069(30)
C(3')-C(4')	1.539(6)	C(3')-N(2')	1.494(5)
C(3')-H(3')	1.039(28)	C(4')-C(5')	1.553(6)
C(4')-H(4a')	1.064(37)	C(4')-H(4b')	0.988(28)
C(5')-C(6')	1.487(7)	C(6')-C(7')	1.323(7)
C(6')-H(6')	0.975(31)	C(7')-C(8')	1.486(8)
C(7')-H(7')	1.007(32)	C(8')-C(9')	1.548(5)
C(8')-H(8a')	1.040(30)	C(8')-H(8b')	1.007(30)
C(9')-H(9a')	1.076(30)	C(9')-H(9b')	1.048(39)
C(10')-C(11')	1.389(5)	C(10')-C(15')	1.402(6)
C(11')-C(12')	1.387(7)	C(11')-H(11')	0.962(37)
C(12')-C(13')	1.367(9)	C(12')-H(12')	0.936(28)
C(13')-C(14')	1.380(7)	C(13')-H(13')	0.971(41)
C(14')-C(15')	1.394(6)	C(14')-H(14')	1.069(38)
C(15')-C(16')	1.463(5)	C(16')-C(17')	1.389(6)
C(16')-C(21')	1.402(6)	C(17')-C(18')	1.364(5)
C(17')-H(17')	0.998(37)	C(18')-C(19')	1.371(7)
C(18')-H(18')	1.018(34)	C(19')-C(20')	1.395(6)
C(19')-H(19')	0.927(28)	C(20')-C(21')	1.383(5)
C(20')-H(20')	1.020(37)	N(1')-N(2')	1.247(6)

Teil 2. Bindungswinkel

C(2)-C(1)-C(10)	119.5(3)	C(2)-C(1)-C(21)	115.3(3)
C(10)-C(1)-C(21)	101.1(3)	C(2)-C(1)-N(1)	105.1(3)
C(10)-C(1)-N(1)	104.5(3)	C(21)-C(1)-N(1)	110.8(2)
C(1)-C(2)-C(3)	102.5(2)	C(1)-C(2)-C(9)	112.2(3)
C(3)-C(2)-C(9)	119.3(3)	C(1)-C(2)-H(2)	105.5(18)
C(3)-C(2)-H(2)	109.9(19)	C(9)-C(2)-H(2)	106.7(15)
C(2)-C(3)-C(4)	119.8(3)	C(2)-C(3)-N(2)	105.4(3)
C(4)-C(3)-N(2)	105.1(3)	C(2)-C(3)-H(3)	109.3(19)
C(4)-C(3)-H(3)	106.7(22)	N(2)-C(3)-H(3)	110.3(17)
C(3)-C(4)-C(5)	114.8(3)	C(3)-C(4)-H(4a)	107.7(23)
C(5)-C(4)-H(4a)	106.8(20)	C(3)-C(4)-H(4b)	103.8(22)
C(5)-C(4)-H(4b)	113.7(21)	H(4a)-C(4)-H(4b)	109.9(25)
C(4)-C(5)-C(6)	106.2(4)	C(4)-C(5)-H(5a)	109.7(19)
C(6)-C(5)-H(5a)	105.3(17)	C(4)-C(5)-H(5b)	110.8(18)
C(6)-C(5)-H(5b)	113.5(18)	H(5a)-C(5)-H(5b)	111.1(30)
C(5)-C(6)-C(7)	123.0(4)	C(5)-C(6)-H(6)	121.1(19)
C(7)-C(6)-H(6)	112.1(22)	C(6)-C(7)-C(8)	121.3(4)
C(6)-C(7)-H(7)	121.1(20)	C(8)-C(7)-H(7)	113.5(22)
C(7)-C(8)-C(9)	105.4(3)	C(7)-C(8)-H(8a)	104.6(25)
C(9)-C(8)-H(8a)	112.4(22)	C(7)-C(8)-H(8b)	117.2(26)
C(9)-C(8)-H(8b)	106.6(25)	H(8a)-C(8)-H(8b)	110.6(30)
C(2)-C(9)-C(8)	116.1(4)	C(2)-C(9)-H(9a)	106.9(17)
C(8)-C(9)-H(9a)	108.7(19)	C(2)-C(9)-H(9b)	108.9(16)
C(8)-C(9)-H(9b)	108.8(20)	H(9a)-C(9)-H(9b)	107.1(29)
C(1)-C(10)-C(11)	128.5(3)	C(1)-C(10)-C(15)	111.0(3)
C(11)-C(10)-C(15)	120.4(4)	C(10)-C(11)-C(12)	119.1(4)
C(10)-C(11)-H(11)	122.4(21)	C(12)-C(11)-H(11)	118.6(21)
C(11)-C(12)-C(13)	120.2(4)	C(11)-C(12)-H(12)	119.1(22)
C(13)-C(12)-H(12)	120.7(23)	C(12)-C(13)-C(14)	121.3(4)
C(12)-C(13)-H(13)	118.8(20)	C(14)-C(13)-H(13)	119.9(20)
C(13)-C(14)-C(15)	118.5(4)	C(13)-C(14)-H(14)	122.0(25)
C(15)-C(14)-H(14)	119.4(25)	C(10)-C(15)-C(14)	120.5(3)
C(10)-C(15)-C(16)	108.0(3)	C(14)-C(15)-C(16)	131.5(4)
C(15)-C(16)-C(17)	130.7(4)	C(15)-C(16)-C(21)	109.0(3)
C(17)-C(16)-C(21)	120.2(3)	C(16)-C(17)-C(18)	118.7(4)
C(16)-C(17)-H(17)	115.1(20)	C(18)-C(17)-H(17)	125.9(20)
C(17)-C(18)-C(19)	121.6(4)	C(17)-C(18)-H(18)	117.6(23)
C(19)-C(18)-H(18)	120.8(23)	C(18)-C(19)-C(20)	120.6(4)
C(18)-C(19)-H(19)	121.6(24)	C(20)-C(19)-H(19)	117.8(24)
C(19)-C(20)-C(21)	118.2(4)	C(19)-C(20)-H(20)	122.9(21)
C(21)-C(20)-H(20)	118.9(21)	C(1)-C(21)-C(16)	110.8(3)
C(1)-C(21)-C(20)	128.5(4)	C(16)-C(21)-C(20)	120.7(3)
C(1)-N(1)-N(2)	111.9(3)	C(3)-N(2)-N(1)	113.9(3)
C(2'')-C(1'')-C(10'')	114.9(3)	C(2'')-C(1'')-C(21'')	117.8(3)
C(10'')-C(1'')-C(21'')	100.6(3)	C(2'')-C(1'')-N(1'')	105.5(3)
C(10'')-C(1'')-N(1'')	109.8(3)	C(21'')-C(1'')-N(1'')	108.1(3)
C(1'')-C(2'')-C(3'')	102.4(3)	C(1'')-C(2'')-C(9'')	114.3(3)
C(3'')-C(2'')-C(9'')	116.5(3)	C(1'')-C(2'')-H(2'')	105.5(19)
C(3'')-C(2'')-H(2'')	110.0(22)	C(9'')-C(2'')-H(2'')	107.5(19)
C(2'')-C(3'')-C(4'')	119.4(3)	C(2'')-C(3'')-N(2'')	105.4(3)
C(4'')-C(3'')-N(2'')	105.9(3)	C(2'')-C(3'')-H(3'')	111.3(20)
C(4'')-C(3'')-H(3'')	106.2(19)	N(2'')-C(3'')-H(3'')	108.0(18)
C(3'')-C(4'')-C(5'')	114.2(3)	C(3'')-C(4'')-H(4a'')	106.2(18)
C(5'')-C(4'')-H(4a'')	113.1(19)	C(3'')-C(4'')-H(4b'')	110.7(22)
C(5'')-C(4'')-H(4b'')	109.7(20)	H(4a'')-C(4'')-H(4b'')	102.2(26)
C(4'')-C(5'')-C(6'')	106.1(4)	C(5'')-C(6'')-C(7'')	122.4(4)

Fortsetzung von Teil 2.

C(4'')-C(3'')-H(3'')	106.2(19)	N(2'')-C(3'')-H(3'')	108.0(18)
C(3'')-C(4'')-C(5'')	114.2(3)	C(3'')-C(4'')-H(4a'')	106.2(18)
C(5'')-C(4'')-H(4a'')	113.1(19)	C(3'')-C(4'')-H(4b'')	110.7(22)
C(5'')-C(4'')-H(4b'')	109.7(20)	H(4a'')-C(4'')-H(4b'')	102.2(26)
C(4'')-C(5'')-C(6'')	106.1(4)	C(5'')-C(6'')-C(7'')	122.4(4)
C(5'')-C(6'')-H(6'')	115.9(21)	C(7'')-C(6'')-H(6'')	117.5(21)
C(6'')-C(7'')-C(8'')	123.1(4)	C(6'')-C(7'')-H(7'')	115.2(20)
C(8'')-C(7'')-H(7'')	115.8(21)	C(7'')-C(8'')-C(9'')	106.4(4)
C(7'')-C(8'')-H(8a'')	104.9(21)	C(9'')-C(8'')-H(8a'')	108.5(19)
C(7'')-C(8'')-H(8b'')	113.5(21)	C(9'')-C(8'')-H(8b'')	109.5(19)
H(8a'')-C(8'')-H(8b'')	113.7(27)	C(2'')-C(9'')-C(8'')	115.0(3)
C(2'')-C(9'')-H(9a'')	107.4(18)	C(8'')-C(9'')-H(9a'')	109.9(18)
C(2'')-C(9'')-H(9b'')	105.3(16)	C(8'')-C(9'')-H(9b'')	107.9(19)
H(9a'')-C(9'')-H(9b'')	111.3(25)	C(1'')-C(10'')-C(11'')	128.6(4)
C(1'')-C(10'')-C(15'')	111.4(3)	C(11'')-C(10'')-C(15'')	120.0(4)
C(10'')-C(11'')-C(12'')	118.0(4)	C(10'')-C(11'')-H(11'')	116.0(16)
C(12'')-C(11'')-H(11'')	125.9(16)	C(11'')-C(12'')-C(13'')	121.3(4)
C(11'')-C(12'')-H(12'')	115.7(23)	C(13'')-C(12'')-H(12'')	122.9(23)
C(12'')-C(13'')-C(14'')	122.3(5)	C(12'')-C(13'')-H(13'')	122.2(24)
C(14'')-C(13'')-H(13'')	115.5(25)	C(13'')-C(14'')-C(15'')	116.9(5)
C(13'')-C(14'')-H(14'')	127.0(16)	C(15'')-C(14'')-H(14'')	116.0(16)
C(10'')-C(15'')-C(14'')	121.5(3)	C(10'')-C(15'')-C(16'')	108.0(3)
C(14'')-C(15'')-C(16'')	130.5(4)	C(15'')-C(16'')-C(17'')	131.0(4)
C(15'')-C(16'')-C(21'')	109.0(3)	C(17'')-C(16'')-C(21'')	119.9(3)
C(16'')-C(17'')-C(18'')	119.6(4)	C(16'')-C(17'')-H(17'')	120.2(17)
C(18'')-C(17'')-H(17'')	120.1(17)	C(17'')-C(18'')-C(19'')	120.4(4)
C(17'')-C(18'')-H(18'')	124.5(19)	C(19'')-C(18'')-H(18'')	114.2(18)
C(18'')-C(19'')-C(20'')	121.8(3)	C(18'')-C(19'')-H(19'')	120.7(23)
C(20'')-C(19'')-H(19'')	117.6(23)	C(19'')-C(20'')-C(21'')	117.7(4)
C(19'')-C(20'')-H(20'')	124.1(17)	C(21'')-C(20'')-H(20'')	118.1(17)
C(1'')-C(21'')-C(16'')	110.8(3)	C(1'')-C(21'')-C(20'')	128.7(4)
C(16'')-C(21'')-C(20'')	120.5(4)	C(1'')-N(1'')-N(2'')	112.1(3)
C(3'')-N(2'')-N(1'')	114.5(4)		

Teil 3. Diedrische Winkel (Grad)

C10	C1	C2	C3	-106.4	C10'	C1'	C2'	C3'	-122.9
C10	C1	C2	C9	22.8	C10'	C1'	C2'	C9'	110.1
C10	C1	C2	H2	138.6	C10'	C1'	C2'	H2'	-7.7
C21	C1	C2	C3	132.8	C21'	C1'	C2'	C3'	118.9
C21	C1	C2	C9	-98.0	C21'	C1'	C2'	C9'	-8.1
C21	C1	C2	H2	17.8	C21'	C1'	C2'	H2'	-126.0
N1	C1	C2	C3	10.5	N1'	C1'	C2'	C3'	-1.8
N1	C1	C2	H2	-104.5	N1'	C1'	C2'	H2'	113.3
N1	C1	C2	C9	139.7	N1'	C1'	C2'	C9'	-128.8
C2	C1	C10	C11	56.6	C2'	C1'	C10'	C11'	57.2
C2	C1	C10	C15	-127.4	C2'	C1'	C10'	C15'	-123.5
C21	C1	C10	C11	-175.7	C21'	C1'	C10'	C11'	-175.2
C21	C1	C10	C15	.3	C21'	C1'	C10'	C15'	4.0
N1	C1	C10	C11	-60.6	N1'	C1'	C10'	C11'	-61.4
N1	C1	C10	C15	115.4	N1'	C1'	C10'	C15'	117.8
C2	C1	C21	C16	128.8	C2'	C1'	C21'	C16'	121.1
C2	C1	C21	C20	-49.9	C2'	C1'	C21'	C20'	-61.8
C10	C1	C21	C16	-1.7	C10'	C1'	C21'	C16'	-4.5
C10	C1	C21	C20	179.7	C10'	C1'	C21'	C20'	172.6

N1	C1	C21	C16	-112.0
N1	C1	C21	C20	69.3
C2	C1	N1	N2	-10.4
C10	C1	N1	N2	116.3
C21	C1	N1	N2	-135.6
C1	C2	C3	C4	-125.9
C1	C2	C3	N2	-7.9
C1	C2	C3	H3	110.6
C9	C2	C3	C4	109.5
C9	C2	C3	N2	-132.5
C9	C2	C3	H3	-14.0
H2	C2	C3	C4	-14.1
H2	C2	C3	N2	103.9
H2	C2	C3	H3	-137.5
C1	C2	C9	C8	162.6
C1	C2	C9	H9A	41.1
C1	C2	C9	C9B	-74.3
C3	C2	C9	C8	-77.6
C3	C2	C9	H9A	160.9
C3	C2	C9	H9B	45.5
H2	C2	C9	C8	47.4
H2	C2	C9	H9A	-74.0
H2	C2	C9	H9B	170.6
C2	C3	C4	C5	-80.0
C2	C3	C4	H4A	38.7
C2	C3	C4	H4B	155.2
N2	C3	C4	C5	161.9
N2	C3	C4	H4A	-79.4
N2	C3	C4	H4B	37.1
H3	C3	C4	C5	44.7
H3	C3	C4	H4A	163.5
H3	C3	C4	H4B	-80.0
C2	C3	N2	N1	2.0
C4	C3	N2	N1	129.4
H3	C3	N2	N1	-115.9
C3	C4	C5	C6	49.5
C3	C4	C5	H5A	-63.9
C3	C4	C5	H5B	173.1
H4A	C4	C5	C6	-69.8
H4A	C4	C5	H5A	176.9
H4A	C4	C5	H5B	53.8
H4B	C4	C5	C6	168.8
H4B	C4	C5	H5A	55.5
H4B	C4	C5	H5B	-67.5
C4	C5	C6	C7	-86.8
C4	C5	C6	H6	69.3
H5A	C5	C6	C7	29.5
H5A	C5	C6	H6	-174.3
H5B	C5	C6	C7	151.3
H5B	C5	C6	H6	-52.6
C5	C6	C7	C8	137.8
C5	C6	C7	H7	-18.1
H6	C6	C7	C8	-20.3
H6	C6	C7	H7	-176.2
C6	C7	C8	C9	-87.4
C6	C7	C8	H8A	31.4
C6	C7	C8	H8B	154.3
H7	C7	C8	C9	70.3

N1'	C1'	C21'	C16'	-119.6
N1'	C1'	C21'	C20'	57.5
C2'	C1'	N1'	N2'	2.2
C10'	C1'	N1'	N2'	126.4
C21'	C1'	N1'	N2'	-124.7
C1'	C2'	C3'	C4'	119.9
C1'	C2'	C3'	N2'	1.1
C1'	C2'	C3'	H3'	-115.8
C9'	C2'	C3'	C4'	-114.6
C9'	C2'	C3'	N2'	126.6
C9'	C2'	C3'	H3'	9.8
H2'	C2'	C3'	C4'	8.2
H2'	C2'	C3'	N2'	-110.7
H2'	C2'	C3'	H3'	132.5
C1'	C2'	C9'	C8'	-160.8
C1'	C2'	C9'	H9A'	76.6
C1'	C2'	C9'	H9B'	-42.1
C3'	C2'	C9'	C8'	79.9
C3'	C2'	C9'	H9A'	-42.7
C3'	C2'	C9'	H9B'	-161.4
H2'	C2'	C9'	C8'	-44.1
H2'	C2'	C9'	H9A'	-166.7
H2'	C2'	C9'	H9B'	74.6
C2'	C3'	C4'	C5'	81.1
C2'	C3'	C4'	H4A'	-153.5
C2'	C3'	C4'	H4B'	-43.3
N2'	C3'	C4'	C5'	-160.3
N2'	C3'	C4'	H4A'	-34.9
N2'	C3'	C4'	H4B'	75.3
H3'	C3'	C4'	C5'	-45.6
H3'	C3'	C4'	H4A'	79.8
H3'	C3'	C4'	H4B'	-170.0
C2'	C3'	N2'	N1'	.2
C4'	C3'	N2'	N1'	-127.3
H3'	C3'	N2'	N1'	119.3
C3'	C4'	C5'	C6'	-48.5
C3'	C4'	C5'	H5A'	-168.0
C3'	C4'	C5'	H5B'	71.0
H4A'	C4'	C5'	C6'	-170.1
H4A'	C4'	C5'	H5A'	70.4
H4A'	C4'	C5'	H5B'	-50.6
H4B'	C4'	C5'	C6'	76.5
H4B'	C4'	C5'	H5A'	-43.0
H4B'	C4'	C5'	H5B'	-164.0
C4'	C5'	C6'	C7'	85.6
C4'	C5'	C6'	H6'	-70.7
H5A'	C5'	C6'	C7'	-154.8
H5A'	C5'	C6'	H6'	48.8
H5B'	C5'	C6'	C7'	-33.7
H5B'	C5'	C6'	H6'	169.9
C5'	C6'	C7'	C8'	-136.3
C5'	C6'	C7'	H7'	15.6
H6'	C6'	C7'	C8'	19.7
H6'	C6'	C7'	H7'	171.6
C6'	C7'	C8'	C9'	85.2
C6'	C7'	C8'	H8A'	-29.7
C6'	C7'	C8'	H8B'	-154.4
H7'	C7'	C8'	C9'	-66.5

H7	C7	C8	H8A	-171.0	H7'	C7'	C8'	H8A'	178.5
H7	C7	C8	H8B	-48.1	H7'	C7'	C8'	H8B'	53.9
C7	C8	C9	C2	50.5	C7'	C8'	C9'	C2'	-49.7
C7	C8	C9	H9A	171.0	C7'	C8'	C9'	H9A'	71.6
C7	C8	C9	H9B	-72.7	C7'	C8'	C9'	H9B'	-166.8
H8A	C8	C9	C2	-62.9	H8A'	C8'	C9'	C2'	62.8
H8A	C8	C9	H9A	57.6	H8A'	C8'	C9'	H9A'	-176.0
H8A	C8	C9	H9B	173.9	H8A'	C8'	C9'	H9B'	-54.4
H8B	C8	C9	C2	175.7	H8B'	C8'	C9'	C2'	-172.6
H8B	C8	C9	H9A	-63.8	H8B'	C8'	C9'	H9A'	-51.4
H8B	C8	C9	H9B	52.5	H8B'	C8'	C9'	H9B'	70.2
C1	C10	C11	C12	177.2	C1'	C10'	C11'	C12'	179.8
C1	C10	C11	H11	-1.1	C1'	C10'	C11'	H11'	3.7
C15	C10	C11	C12	1.5	C15'	C10'	C11'	C12'	.6
C15	C10	C11	H11	-176.8	C15'	C10'	C11'	H11'	-175.5
C1	C10	C15	C14	-178.0	C1'	C10'	C1'	C1'	178.0
C1	C10	C15	C16	1.0	C1'	C10'	C15'	C16'	-2.2
C11	C10	C15	C14	-1.6	C11'	C10'	C15'	C14'	-2.7
C11	C10	C15	C16	177.4	C11'	C10'	C15'	C16'	177.1
C10	C11	C12	C13	-0.8	C10'	C11'	C12'	C13'	1.0
C10	C11	C12	H12	-178.5	C10'	C11'	C12'	H12'	-179.4
H11	C11	C12	C13	177.6	H11'	C11'	C12'	C13'	176.7
H11	C11	C12	H12	-0.2	H11'	C11'	C12'	H12'	-3.7
C11	C12	C13	C14	.1	C11'	C12'	C13'	C14'	-0.7
C11	C12	C13	H13	176.7	C11'	C12'	C13'	H13'	178.0
H12	C12	C13	C14	177.8	H12'	C12'	C13'	C14'	179.8
H12	C12	C13	H13	-5.6	H12'	C12'	C13'	H13'	-1.6
C12	C13	C14	C15	-0.1	C12'	C13'	C14'	C15'	-1.4
C12	C13	C14	H14	-178.3	C12'	C13'	C14'	H14'	-176.5
H13	C13	C14	C15	-176.7	H13'	C13'	C14'	C15'	179.9
H13	C13	C14	H14	5.2	H13'	C13'	C14'	H14'	4.7
C13	C14	C15	C10	.9	C13'	C14'	C15'	C10'	3.0
C13	C14	C15	C16	-177.9	C13'	C14'	C15'	C16'	-176.7
H14	C14	C15	C10	179.1	H14'	C14'	C15'	C10'	178.7
H14	C14	C15	C16	.3	H14'	C14'	C15'	C16'	-1.0
C10	C15	C16	C17	178.8	C10'	C15'	C16'	C17'	-176.9
C10	C15	C16	C21	-2.1	C10'	C15'	C16'	C21'	-0.8
C14	C15	C16	C17	-2.3	C14'	C15'	C16'	C17'	2.8
C14	C15	C16	C21	176.7	C14'	C15'	C16'	C21'	179.0
C15	C16	C17	C18	178.4	C15'	C16'	C17'	C18'	175.3
C15	C16	C17	H17	-7.0	C15'	C16'	C17'	H17'	-5.2
C21	C16	C17	C18	-0.5	C21'	C16'	C17'	C18'	-0.5
C21	C16	C17	H17	174.0	C21'	C16'	C17'	H17'	179.0
C15	C16	C21	C1	2.4	C15'	C16'	C21'	C1'	3.5
C15	C16	C21	C20	-178.8	C15'	C16'	C21'	C20'	-173.9
C17	C16	C21	C1	-178.5	C17'	C16'	C21'	C1'	-179.8
C17	C16	C21	C20	.3	C17'	C16'	C21'	C20'	2.8
C16	C17	C18	C19	.8	C16'	C17'	C18'	C19'	-1.4
C16	C17	C18	H18	-179.7	C16'	C17'	C18'	H18'	167.5
H17	C17	C18	C19	-173.1	H17'	C17'	C18'	C19'	179.1
H17	C17	C18	H18	6.3	H17'	C17'	C18'	H18'	-11.9
C17	C18	C19	C20	-0.9	C17'	C18'	C19'	C20'	1.0
C17	C18	C19	H19	176.1	C17'	C18'	C19'	H19'	179.1
H18	C1	C19	C20	179.1	H18'	C18'	C19'	C20'	-169.0
H18	C18	C19	H19	-3.3	H18'	C18'	C19'	H19'	10.0
C18	C19	C20	C21	.7	C18'	C19'	C20'	C21'	1.3
C18	C19	C20	H20	178.3	C18'	C19'	C20'	H20'	-178.1
H19	C19	C20	C21	-176.5	H19'	C19'	C20'	C21'	-178.6
H19	C19	C20	H20	1.2	H19'	C19'	C20'	H20'	2.0
C19	C20	C21	C1	178.2	C19'	C20'	C21'	C1'	-180.0
C19	C20	C21	C16	-0.4	C19'	C20'	C21'	C16'	-3.1
C1	N1	N2	C3	5.3	C1'	N1'	N2'	C3'	-1.5

Teil 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope thermische
Parameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U
C(1)	3763(3)	2387(2)	6962(2)	49(1)*
C(2)	2632(3)	2426(2)	6914(2)	50(1)*
C(3)	2685(3)	2976(2)	7741(2)	57(2)*
C(4)	2226(3)	2659(3)	8453(3)	80(2)*
C(5)	1051(4)	2748(3)	8185(3)	97(3)*
C(6)	615(3)	2399(2)	7262(3)	83(2)*
C(7)	494(3)	2832(2)	6532(3)	78(2)*
C(8)	750(3)	2487(3)	5762(3)	80(2)*
C(9)	1912(3)	2677(3)	5969(2)	69(2)*
C(10)	4110(2)	2877(2)	6283(2)	47(1)*
C(11)	4025(3)	3712(2)	6110(3)	62(2)*
C(12)	4438(3)	4041(2)	5482(3)	75(2)*
C(13)	4935(3)	3535(3)	5053(3)	81(2)*
C(14)	5036(3)	2694(3)	5229(3)	70(2)*
C(15)	4626(2)	2367(2)	5852(2)	53(1)*
C(16)	4633(2)	1526(2)	6199(2)	54(2)*
C(17)	5031(3)	793(3)	5981(3)	75(2)*
C(18)	4955(3)	83(3)	6431(3)	89(2)*
C(19)	4485(3)	77(2)	7081(3)	88(2)*
C(20)	4083(3)	805(2)	7311(3)	70(2)*
C(21)	4160(2)	1529(2)	6859(2)	53(1)*
N(1)	4370(2)	2757(2)	7876(2)	63(1)*
N(2)	3801(2)	3090(2)	8241(2)	68(1)*
C(1')	8686(3)	577(2)	7735(2)	58(2)*
C(2')	8301(3)	1475(2)	7824(3)	58(2)*
C(3')	7481(3)	1322(2)	8294(2)	63(2)*
C(4')	7626(3)	1720(3)	9219(3)	83(2)*
C(5')	7285(4)	2639(3)	9169(3)	97(2)*
C(6')	7761(3)	3058(3)	8562(3)	81(2)*
C(7')	7324(3)	3065(3)	7673(3)	77(2)*
C(8')	7901(3)	2916(2)	7039(3)	80(2)*
C(9')	7942(3)	1967(2)	6929(3)	68(2)*
C(10')	9843(3)	447(2)	8181(2)	61(2)*
C(11')	10445(3)	574(2)	9077(3)	76(2)*
C(12')	11488(4)	408(3)	9323(3)	95(2)*
C(13')	11919(4)	139(3)	8705(4)	97(3)*
C(14')	11347(3)	10(2)	7809(3)	76(2)*
C(15')	10293(3)	150(2)	7560(3)	59(2)*
C(16')	9476(3)	36(2)	6691(2)	58(2)*
C(17')	9505(3)	-274(2)	5875(3)	74(2)*
C(18')	8611(3)	-373(3)	5170(3)	87(2)*
C(19')	7686(3)	-185(3)	5271(3)	89(2)*
C(20')	7623(3)	122(3)	6081(3)	79(2)*
C(21')	8532(3)	250(2)	6784(2)	57(2)*
N(1')	8105(3)	18(2)	8172(2)	78(2)*
N(2')	7483(3)	409(2)	8441(2)	79(2)*

* Equivalent isotropic U defined as one third of the
trace of the orthogonalised U tensor

ij

Z U S A M M E N F A S S U N G

1) Eine neue, effiziente Methode zur Darstellung des trans, trans-1,5-Cyclooctadiens wird vorgestellt, die das hochgespannte Olefin im präparativen Maßstab zugänglich macht. Nur eines von zwei möglichen stabilen Konformeren wird beobachtet; seine Struktur wurde durch Röntgenstrukturanalyse eines kristallinen Diazofluoren 1:1-Adduktes bestimmt.

2) trans,trans-1,5-Cyclooctadien zeigt an beiden Doppelbindungen außergewöhnlich hohe Reaktivität. Der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeiten von erster und zweiter Doppelbindung ist groß genug, um 1:1-Addukte mit 1,3-Dipolen und 1,3-Dienen in guter Ausbeute zu erhalten.

3) Die 1:1-Addukte mit Cyclopentadien, Anthracen, Diazoalkanen, Aziden, Nitriloxiden und Nitronen wurden dargestellt und mit Addukten anderer trans-Cyclooctene verglichen.

4) Regioisomere 2:1-Addukte des Olefins mit bindungs-unsymmetrischen Dipolen entstehen im 1:1-Verhältnis und bilden bevorzugt 1:1-Mischkristalle.

5) Vergleichende kinetische Messungen zeigen einen 3000 bis 10^6 -fachen Geschwindigkeitsvorsprung des trans-Cyclooctens gegenüber dem cis-Isomeren. cis,trans-1,5-Cyclooctadien und das trans,trans-Olefin reagieren noch einmal um Faktor 5-300 schneller.

6) Die unsymmetrische Elektronendichteverteilung im π -Anteil der Doppelbindung und die reaktanden-ähnliche Geometrie des Übergangszustandes wird als Hauptursache der Reaktivität der trans-Cyclooctene nahegelegt.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1. N.S. Zefirov und V.I. Sokolov, Russ.Chem.Rev. 36, 87 (1967).
H.U. Wagner, G. Szeimies, J. Chandrasekhar, P.v.R. Schleyer,
J.A. Pople und J.S. Binkley, J.Am.Chem.Soc. 100, 1210
(1978).
2. G.J. Abruscato und T. Tidwell, J.Am.Chem.Soc. 92, 4125
(1970).
3. K.B. Becker, Helv.Chim.Acta 60, 81 (1977).
4. J.A. Marshall, Acc.Chem.Res. 13, 213 (1980).
5. O. Ermer, Aspekte von Kraftfeldrechnungen, W.Baur Verlag,
München 1981.
6. N.L. Allinger und J.T. Sprague, J.Am.Chem.Soc. 94,
5734 (1972).
7. G. Wipff und K. Morokuma, Tetrahedron Lett. 1980, 4445.
8. S. Inagaki, H. Fujimoto und K. Fukui, Chem.Lett. 1974, 509;
J.Am.Chem.Soc. 98, 4054 (1976).
9. O. Ermer, Angew.Chem. 86, 672 (1974).
10. C.C. Costain und B.P. Storcheff, J.Chem.Phys. 30, 777
(1959).
11. J. Leitich, Angew.Chem. 88, 416 (1976).
12. R. Huisgen und F. Palacios, Tetrahedron Lett. 23, 55 (1982);
Chem. Ber. 115, 2242 (1982).
13. F. Palacios, Arbeitsbericht, München, 1981.
14. R. Sustmann, Pure Appl.Chem. 40, 569 (1974).
15. R. Huisgen, Proc.Chem.Soc. 1961, 357.
16. A. Eckell, R. Huisgen, R. Sustmann, G. Wallbillich, D.
Grashey und E. Spindler, Chem.Ber. 110, 2192 (1967).
K. Bast, M. Christl, R. Huisgen und W. Mack, Chem.Ber. 106,

- 3312 (1973).
17. G. Leroy und M. Sana, *Tetrahedron* 31, 2091 (1975).
 18. R. Huisgen, P.H.J. Ooms, M. Mingin und N. Allinger, *J.Am.Chem.Soc.* 102, 3951 (1980).
 19. R. Huisgen, *Pure Appl.Chem.* 53, 171 (1981).
 20. A.C. Cope, C.R. Ganellin, H.W. Johnson Jr., T.V. Van Auken und H.J.S. Winkler, *J.Am.Chem.Soc.* 85, 3276 (1963).
 21. G.M. Whitesides, G.L.Goe und A.C. Cope, *J.Am.Chem.Soc.* 89, 7136 (1967).
 22. G.M. Whitesides, G.L. Goe und A.C. Cope, *J.Am.Chem.Soc.* 91, 2608 (1969).
 23. R. Willstätter und H. Veraguth, *Chem.Ber.* 38, 1975, (1905).
 24. R. Willstätter und E. Waser, *Chem. Ber.* 43, 1176 (1910).
 25. A.C. Cope, R.A. Pike und C.F. Spencer, *J.Am.Chem.Soc.* 75, 3212 (1953).
 26. K.H. Ziegler, H. Sauer, L. Bruns, H. Froitzheim-Kühlhorn, und J. Schneider, *Liebigs Ann.Chem.* 589, 122 (1954).
 27. W. Brenner, P. Heimbach, H.-J. Hey, E.W. Müller und G. Wilke, *Liebigs Ann.Chem.* 727, 161 (1969).
 28. E.J.Corey, F.A. Carey und R.A.E. Winter, *J.Am.Chem.Soc.* 87, 934 (1965).
 29. J.N. Hines, M.J.Peagram, E.J. Thomas und G.H. Whitham, *J.Chem.Soc.Perkin I*, 1973, 2332; *ibid.* 1974, 433.
 30. E. Vedejs und P.L. Fuchs, *J.Am.Chem.Soc.* 95, 822 (1973).
ibid. 93, 4070 (1971).
 31. G. Wittig und R. Polster, *Liebigs Ann.Chem.* 612, 102 (1958).
 32. J.A. Deyrup, M.F. Betkouski, *J.Org.Chem.* 37, 3561 (1972).
 33. A.J. Bridges und G.H. Whitham, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* 1974, 142.

34. E. Arpae, L. Dahlenburg, Z.Naturforsch. 35b, 146 (1980).
P.W. Clark, Org.Prep.Int. 11, 103 (1979). loc. cit.: G. Elsner in Methoden der organischen Chemie, (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. E1, S. 134, Thieme, Stuttgart (1982).
35. A.M. Aguiar, J. Beisler und A. Mills, J.Org.Chem. 27, 1001 (1962).
36. J. Leitich, Tetrahedron 38, 1303 (1982).
37. A.C. Connell und G.H. Whitham, J.Chem.Soc. Perkin I, 1983, 989.
38. A.C. Connell, G.H. Whitham, J.Chem.Soc. Perkin I, 1983, 995.
39. P.F. Newton und G.H. Whitham, J.C.S. Perkin I, 1979, 3072.
40. E. Vedejs, K.A.J. Snoble und P.L. Fuchs, J.Org.Chem. 38, 1178 (1973).
41. A.C. Cope, B.S. Fischer, W. Funke, J.M. Mc Intosh und M.A. Mc Kervey, J.Org.Chem. 34, 2231 (1969).
42. L.D. Guinn, M.J. Gallagher, G.F. Chunkle and B.B. Chesnut, J.Am.Chem.Soc. 102, 3136 (1980).
43. G.A. Gray und S.E. Cremer, J.Org.Chem. 37, 3458 (1972).
44. M.T. Leffler, A.E. Calkins, Org.Synth.Coll.Vol. 3, 547 (1955).
45. H.O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme Verl., Stuttgart (1984).
46. M. von Büren, P. Bischofberger und H.-J. Hansen, Helv.Chim.Acta, 61, 1695 (1978).
47. A.C. Cope und B.A.Pawson, J.Am.Chem.Soc. 87, 3649 (1965).
48. R.S. Cahn, C.K. Ingold und V. Prelog, Angew.Chem. 78, 413 (1966).
49. R. Huisgen, J.Org.Chem. 41, 403 (1976).

50. J.A. Deyrup und M.F. Betkouski, J.Org.Chem. 40, 284 (1975);
J.A. Deyrup, M.F. Betkouski, W.Szabo, M. Mathew und G.J.
Palenik, J.Am.Chem.Soc. 94, 2147 (1972).
51. J. Sauer, A. Mielert, D. Lang und D. Peter, Chem.Ber. 98,
1435 (1965).
52. M. Christl, Habilitationsschrift, Würzburg (1977).
53. A. Nuber, Dissertation, München (1983).
54. P.H.J. Ooms, Arbeitsbericht, München (1979).
55. S. Satish, A. Mitra und M.V. George, Tetrahedron 35, 277
(1979).
56. H. Bahn und W. Schroth, Z.Chem. 14, 239 (1974); W. Scott,
T.C. Joseph und Y.L. Chow, J.Org.Chem. 41, 2223 (1976).
57. L. Horner und H. Merz, Liebigs Ann.Chem. 570, 89 (1950).
58. E.E. Nunn, W.S. Wilson und R.N. Warrenner, Tetrahedron Lett.
2, 175 (1972).
59. V. Mark, J.Org.Chem. 39, 3179 (1974).
60. R.W. Fessenden und P.H. Schuler, J.Chem.Phys. 39, 2147
(1963); L. Pauling, J.Chem.Phys. 51, 2767 (1969); J. Cooper,
A. Hudson und R.A. Jackson, Mol.Phys. 23, 209 (1972).
61. K.S. Chen und J.K. Kochi, J.Am.Chem.Soc. 96, 794 (1974).
62. R. Whealand und P.D. Bartlett, J.Am.Chem.Soc. 95, 4003
(1973).
63. J. Sauer und R. Sustmann, Angew.Chem. 92, 773 (1980).
64. E.J. Corey und J.I. Shulmann, Tetrahedron Lett. 1968, 3655.
65. A.C. Cope und J.K. Hecht, J.Am.Chem.Soc. 85, 1780 (1963).
66. T. Aratani, Y. Nakanisi und H. Nozaki, Tetrahedron 26, 4339
(1970).
67. J. Geittner, Dissertation, München, 1973.

68. R. Huisgen, H. Huber und R. Sustmann, Chem.Ber. 100, 1802 (1967).
69. R.J. Crawford, A. Mishra und R.J. Dummel, J.Am.Chem.Soc. 88, 3959 (1966).
70. J.R. Durig, J.M. Karriker und W.C. Harris, J.Chem.Phys. 52, 6096 (1970).
71. M. Karplus, J.Chem.Phys. 30, 11 (1959); W.A. Thomas, Ann. Rev. NMR-Spektroskopie 1, 74 (1968).
72. K.L. Brown, L. Damm, J.D. Dunitz, A. Eschenmoser, R. Hobi und K. Kratky, Helv.Chim.Acta 61, 3108 (1978).
73. W. Klyne und V. Prelog, Experientia 16, 521 (1960).
74. T.V. Van Auken und K.L. Rinehart, J.Am.Chem.Soc. 84, 3736 (1962).
75. R.J. Crawford, R.J. Dummel und A. Mishra, J.Am.Chem.Soc. 87, 3023, 3768 (1965).
76. G.G. Overberger, N. Weinshenker, J.P. Anselme, J.Am.Chem. Soc. 87, 4119 (1965).
77. R.J. Crawford und A. Mishra, J.Am.Chem.Soc. 88, 3963 (1967).
78. M. Schneider und G.Mössinger, Tetrahedron Lett. 1974, 3081.
79. S.W. Benson und H.E. O'Neil, J.Phys.Chem. 72, 1866 (1968); ibid. 34, 524 (1961); R. Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 90, 1475 (1968).
80. J.A. Berson und J.M. Balquist, J.Am.Chem.Soc. 90, 7343 (1968); R.G. Bergmann und W.L. Carter, J.Am.Chem.Soc. 91, 7411 (1969).
81. R.J. Crawford, und A. Mishra, J.Am.Chem.Soc. 89, 3908 (1967).
82. R.J. Crawford und M.P. Schneider, Can.J.Chem. 48, 628 (1970); T. Sasaki, S. Eguchi und F. Hibi, J.Chem.Soc. Chem.

- Comm. 1974, 227; P.B. Condit und R.G. Bergmann, J.Chem.Soc. 1971, 4.
83. K.B. Wiberg, E.C. Lupton Jr., D.J. Wassermann, A. de Meijere und S.R. Kass, J.Am.Chem.Soc. 106, 1740 (1984).
84. E.J. Corey, F.A. Carey und R.A.E. Winter, J.Am.Chem.Soc. 87, 934 (1965).
85. K. Alder, G. Stein, Liebigs Ann.Chem. 485, 211 (1931);
ibid. 501, 1 (1933); 505, 165 (1935).
86. R. Huisgen, G. Szeimies und L. Möbius, Chem. Ber. 100, 2494 (1967).
87. K. Bast, M. Christl, R. Huisgen und W. Mack, Chem. Ber. 106, 3312 (1973).
88. G. Bianchi und D. Maggi, J.Chem.Soc. Perkin II, 1030 (1976).
89. D. Black, R.F. Crozier und V.C. Davis, Synthesis 1975, 205.
90. J.P. Freeman, Chem.Rev. 83, 241 (1983).
91. L.W. Boyle, M.J. Peagram und G.H. Whitham, J.Chem.Soc. B 1971, 1728.
92. R. Huisgen, H. Seidl und I. Brüning, Chem. Ber. 102, 1102 (1969).
93. R. Temme, Dissertation, München (1980).
94. H. Seidl, Dissertation, München (1964).
95. R. Huisgen, H. Seidl und J. Wulff, Chem.Ber. 102, 915 (1969).
96. J. Finke, Dissertation, München (1984).
97. R. Huisgen, H. Knapfer, R. Sustmann, G. Wallbilich und V. Weberndörfer, Chem. Ber. 100, 1580 (1967).
98. M. Hesse, H. Meier und B. Zech, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, S. 384, Thieme Verl. (1979).
99. T. Kauffmann, Angew.Chem. 86, 715 (1974).

100. H.W. Heine und R.E. Peavy, Tetrahedron Lett. 1965, 3123;
A. Padwa und L. Hamilton, Tetrahedron Lett. 1965; J.
Heterocycl.Chem. 4, 118 (1967); R. Huisgen, W. Scheer, G
Szeimies und H.Huber, Tetrahedron Lett. 1966, 397.
101. R. Beugelmanns, G. Negron und G. Roussi, J.Chem.Soc.
Chem.Comm. 1983, 31.
102. J. Chatanet und G. Roussi, Heterocycles 23, 653 (1985).
103. G. Boche und D. Martens, Angew.Chem. 84, 768 (1972).
104. R. Eidenschink und T. Kauffmann, Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 11,
292, (1972).
105. R.B. Woodward und R. Hoffmann, Angew.Chem. 81, 797 (1969).
106. T. Kauffmann und R. Eidenschink, Angew. Chem. 83, 794
(1971).
107. K. Freudenberg, W.Kuhn und Ilse Bumann, Chem.Ber. 63, 2380
(1930).
108. E. Baer und E.O.L. Fischer, J.Biol.Chem. 128, 463 (1939).
109. C. Grundmann, (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. E5, S.
1593, Thieme, Stuttgart 1985.
110. R.H. Jones, G.C. Robinson und E.J. Thomas, Tetrahedron Lett.
40, 177 (1984).
111. J. Attenburrow, J. Elks, B.A. Hems und K.N.Speyer, J.Chem.
Soc. 1949, 514.
112. A. Padwa und Y.Y. Chen, Tetrahedron Lett. 24, 3447 (1983).
113. C.K. Ingold, J.Chem.Soc. 1931, 2170; M. Ritchie, J.Chem.Soc.
1931, 3112.
114. F.H. Westheimer, W.A. Jones und R.A. Lad, J.Chem.Phys. 10,
478 (1942).
115. D. Lang und J. Sauer unveröffentlichte Ergebnisse, loc. cit.
J. Sauer und R. Sustmann, Angew. Chem. 92, 773 (1980).

116. J.L. Jensen, Progr.Phys.Org.Chem. 12, 189 (1976).
117. z.B. R.B. Turner, B.J. Mallon, M.Tichy, W. von E. Doering, W.R. Roth und G. Schröder, J.Am.Chem.Soc. 95, 8605 (1973).
118. D.W. Rogers, H. von Voithenberg und N.L. Allinger, J.Org. Chem. 43, 360 (1978).
119. L. Ruzicka und P. Schläpfer, Helv.Chim.Acta 16, 162 (1933); S. Kaarsemaker und J. Coops, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 71, 261 (1952).
120. W.R. Roth, Nachr.Chem.Tech.Lab. 31, 964 (1983).
121. J.B. Conn, G.B. Kistiakowsky und E.A. Smith, Discuss.Farad.Soc. 61, 1868 (1939); loc. cit.: Lit. 116.
122. F.H. Westheimer und J.E. Mayer, J.Chem.Phys. 14, 733 (1946).
123. N.L. Allinger, M.T. Tribble, M.A. Miller und D.H. Wertz, J.Am.Chem.Soc. 93, 1637 (1971).
124. N.L. Allinger, J.Am.Chem.Soc. 99, 8127 (1977).
125. O. Ermer und Shneior Lifson, J.Am.Chem.Soc. 95, 4121 (1973).
126. O. Ermer, J.Am.Chem.Soc. 98, 3964 (1976).
127. U. Burkert, N.L. Allinger, Molekular Mechanics, ACS Monographie 177 (1982).
128. W.R. Roth, Privatmitteilung an Prof. Huisgen; a) März 1986; b) Februar 1984
129. A.Baeyer, Chem.Ber. 18, 2269 (1885).
130. P. von R. Schleyer, J.E. Williams und K.R. Blanchard, J.Am.Chem.Soc. 92, 2377 (1970).
131. S.W. Benson und J.H. Buss, J.Chem.Phys. 29, 546 (1958); S.W. Benson "Thermochemical Kinetics", J. Wiley and Sons, New York, 1968, S. 23, 178); S.W. Benson, F.R. Cruickshank, D.M. Golden, G.R. Hangen, H.E. O'Neal, A.S. Rodgers, R. Shaw und R. Walsh, Chem. Rev. 69, 279 (1969).

132. O. Dimroth, Angew.Chem. 36, 571 (1933).
133. G.S. Hammond, J.Am.Chem.Soc. 77, 334 (1955).
134. R. Huisgen in "1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry", A. Padwa, Herausg., John Wiley & Sons, New York, 1984, S. 42,44.
135. F.A.L. Anet und L. Kozersky, J.Am.Chem.Soc. 95, 3407 (1973); N.L. Allinger und J.T. Sprague, Tetrahedron 31, 21 (1975); O. Ermer, J.Am.Chem.Soc. 98, 3964 (1976); D.N.J. White und M.J. Bovill, J.Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1977, 1610.
136. H.-D. Martin, M. Kunze, H.-D. Beckhaus, R. Walsh und R. Gleiter, Tetrahedron Lett. 1979, 3069.
137. R. Huisgen, G. Szeimies und L. Möbius, Chem. Ber. 100, 2494 (1967).
138. J. Geittner, R. Huisgen und R. Sustmann, Tetrahedron Lett., 1977, 881.
139. N.G. Rondan, M.N. Padden-Row, P. Caramella, J. Mareda und K.N. Houk, pers. Mitteilung an Prof. Huisgen.
140. P.v.R. Schleyer und W. Maier, pers. Mitteilung an Prof. Huisgen.
141. G. Gleiter und M.C. Böhm, pers. Mitteilung an Prof. Huisgen.
142. P. Caramella, N.G. Rondan, M.N. Paddon-Row und K.N. Houk, J.Am.Chem.Soc. 103, 2438 (1981).
143. A. Weissberger und E.S. Proskauer in Technique of Organic Chemistry, Bd. 7, Organic Solvents, Interscience, New York, 1955.
144. A.C. Cope, S.W. Fenton und C.F. Spencer, J.Am.Chem.Soc. 74, 5884 (1952).

145. J.P. Nagarkatti und K.R. Ashley, Tetrahedron 46, 4599 (1973).
146. C. Grundmann und J.M. Dean, J.Org.Chem. 30, 2809 (1965).
147. R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillich und H. Knapfer, Tetrahedron 17, 3 (1962).
148. R. Huisgen und H. Koch, Liebigs Ann.Chem. 591, 200 (1954).
149. O. Dimroth und K. Pfister, Chem.Ber. 43, 2760 (1910).
150. R.O. Lindsay und C.F. Allen, Org.Synth., Coll.Vol 3, 710 (1955).
151. E. Schmitz, Chem. Ber. 91, 1488 (1958).
152. R. Huisgen, H. Hauck, H. Seidl und M. Burger, Chem. Ber. 102, 1117 (1969).
153. T.J. de Boer und H.J. Backer, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 73, 229 (1954).
154. G.C. Gloss und R.A. Moss, J.Am.Chem.Soc 86, 4042 (1964).
155. N.E. Searle, Org. Synth., Coll.Vol. Bd. 4, 424 (1963).
156. M. Rosenberger, P. Yates, J.B. Hendrickson und W. Wolf, Tetrahedron Lett. 1964, 2285.
157. J.B. Miller, J.Org.Chem. 24, 560 (1959).
158. A. Schönberg, W.I. Awad und N. Latif, J.Chem.Soc. 1951, 1368.
159. R. Huisgen, J. Sauer und M. Seidel, Liebigs Ann.Chem. 654, 146 (1962).
160. M. Avram, J.G. Dinulescu, E. Marcia und C.D. Nenitzescu, Chem.Ber. 95, 2248 (1962); und Lit. 50.
161. J.C. Leftingwell, C.A. 71, 123 529 (1963).
162. L. Horner und W. Dürckheimer, Z. Natforsch. 14b, 741 (1959).

163. L.F. Fieser, J.L. Hartwell und J.E. Jones, Org. Synth., Coll. Vol. 3, 98 (1955).
164. J.R. Johnson und O. Grummitt, Org. Synth. Coll. Vol. 3, 806 (1955).
165. I.M. Heilbron und J.S. Heaton, Org. Synth. Coll. Vol. 1, 207 (1932).
166. R.P. Corballi, M.J. Perkins und A.P. Elnitsky, JCS Perkin I, 1979, 793.

LEBENS LAUF

Dieter Boeckh

24.06.57	geboren in Füssen/Lech Eltern: Hans Boeckh, Schulleiter i. R. Anneli Boeckh, Hausfrau
1962	Volksschule Füssen
1963-67	Volksschule München
1967-76	Mathematisch-naturwissenschaftliches Erasmus Grasser Gymnasium, München
25.6.76	Abitur
WS 1976/77	Beginn des Studiums der Chemie an der Ludwigs-Maximilians-Universität München
21.06.81	Diplomprüfung
Juli 1981	Diplomarbeit bei Prof. Dr. R. Huisgen
-Juli 1982	am Institut für Organische Chemie der Universität München, Anstellung als studentische Hilfskraft
27.8.81	Heirat mit Petra Lecheler
27.10.82	Geburt der Tochter Jennifer
9.11.84	Geburt der Tochter Heidi
ab 8.82	Doktorarbeit unter Weiterführung des Diplomthemas, Anstellung als vollbesch. wissenschaftliche Hilfskraft.

